UNTERSUCHUNG DER SOLVATATION VON ALUMINIUMCHLORID IM SYSTEM NITROMETHAN - N,N'-DIMETHYLFORMAMID MIT DER MAGNETISCHEN KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Egbert Schippert
aus Essen

Göttingen 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0055

UNTERSUCHUNG DER SOLVATATION VON ALUMINIUMCHLORID IM SYSTEM NITROMETHAN-N,N'-DIMETHYLFORMAMID MIT DER MAGNETISCHEN KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Egbert SCHIPPERT
aus Essen

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW

Korreferent: Prof. Dr. H.Gg. WAGNER

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1973

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1970 bis Januar 1973 im Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie (Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut) unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW durchgeführt.

Herrn Professor STREHLOW danke ich für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. SCHNEIDER danke ich für zahlreiche und eingehende Diskussionen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelles	5
III. Einteilung des Systems $AlCl_3$-NM-DMF in charakteristische Bereiche des Molverhältnisses von $AlCl_3$ zu DMF	8
IV. Diskussion der Ergebnisse	11
1. Der Konzentrationsbereich $R > 5,5$	11
2. $AlCl_3$ in reinem Nitromethan ($R = 0$)	16
3. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $0 < R < 1$	21
4. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $0,9 < R \leq 1,5$	40
5. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $1,5 < R < 5,5$	55
V. Zusammenfassung	70
Anhang A	73
Anhang B	87
Literatur	95

I. EINLEITUNG

Mit Solvatation bezeichnet man die Wechselwirkung von Ionen mit Lösungsmittelmolekülen in der flüssigen Phase. Diese Definition schließt ein, daß man prinzipiell zwischen "freiem" Lösungsmittel und Lösungsmittel in der Solvatschicht unterscheiden kann, d.h., daß die Lebensdauer eines solvatisierenden Moleküls am betreffenden Ion erheblich größer ist als die Korrelationszeit des freien Lösungsmittels. Unter Solvatations- oder Koordinationszahl versteht man im allgemeinen die Zahl der Moleküle, die um das Zentralion in der ersten Solvatschicht gruppiert sind. Auch die Solvensmoleküle in der zweiten Solvationsschicht haben eine längere Verweildauer am Ion als der Korrelationszeit entspricht, jedoch ist deren Struktur den meisten Meßmethoden gegenüber unzugänglich.

Zur Bestimmung von Solvatationszahlen von Ionen in reinen und gemischten Lösungsmitteln gibt es eine Anzahl verschiedener Meßmethoden.

STREHLOW und KOEPP [1] ermittelten Solvatationszahlen von Ag^+ und NO_3^- in einer Lösung von Silbernitrat in einem Wasser-Acetonitril-Gemisch und stellten dabei "heteroselektive Solvatation" fest.

Unter "heteroselektiver" Solvatation versteht man [2], daß in einem Lösungsmittelgemisch Anion und Kation jeweils bevorzugt von einer anderen Komponente des Lösungsmittelgemisches solvatisiert werden. H. SCHNEIDER [3] bestimmte auf Vorschlag

von C. WAGNER [3] die Solvatationszahl von Silbersulfat im gleichen Gemisch (s.o.) durch Messung der EMK zweier Halbzellen eines Elements, in denen sich jeweils eine gesättigte Silbersulfatlösung in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch unterschiedlichen Molenbruchs $x_{CH_3CN} = 1 - x_{H_2O}$ befanden.

Die direkteste Methode zur Bestimmung von Solvatationszahlen ist jedoch die magnetische Kernresonanz. Hier kann man bei genügend langsamem Austausch getrennte Signale für das Lösungsmittel der ersten Solvathülle und für freies Lösungsmittel sehen. Da die Fläche unter dem Signal in der KMR-Spektroskopie direkt proportional zur Anzahl der Kerne in der betreffenden chemischen Umgebung ist, kann aus den Intensitäten der jeweiligen Signale die Solvatationszahl berechnet werden. Weitere Information erhält man in einem KMR-Spektrum aus der chemischen Verschiebung der einzelnen Resonanzen, die charakteristisch ist für die Eigenschaften und Struktur der Umgebung des betrachteten Kerns. Schließlich kann man aus den Halbwertsbreiten der Signale und ihrer Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit kinetische Information über die Lebensdauer des Solvatmoleküls am Ion erhalten.

Getrennte Linien für freies und in der ersten Solvathülle befindliches Lösungsmittel können jedoch im allgemeinen nur bei relativ kleinen Kationen mit der Ladung ≥ 2 beobachtet werden, da hier die Lebensdauern groß genug sind, wenn die Basizität des Lösungsmittels für eine starke Bindung an das Zentralion ausreicht.

Die Solvatation der Anionen macht sich im ^{1}H-Spektrum lediglich in einer Verschiebung der Resonanz der freien Lösungsmittelprotonen zu tieferen Feldern bemerkbar.

Daten über Austauschkinetik und Koordinationszahlen sind für Kationen in reinen Lösungsmitteln von DELPUECH [4] zusammengefaßt worden. Am häufigsten wurden Lösungen von Al^{3+}, Ga^{3+}, Be^{2+} und Mg^{2+} untersucht und für Be^{2+} die Koordinationszahl vier, für die übrigen Ionen fast immer sechs gefunden. Es gibt auch zahlreiche Untersuchungen der Solvatation mit Hilfe der KMR-Spektroskopie (vorwiegend mit ^{27}Al- und ^{1}H-Resonanz) in binären Lösungsmittelgemischen, in denen konkurrierende Solvatation des Kations durch die beiden Komponenten des Gemisches auftritt. FRATIELLO et al. [5-7] untersuchten zum Beispiel die Solvatation von $AlCl_3$ in Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln. H. SCHNEIDER [8-10] untersuchte die Solvatation von Aluminiumchlorid in rein organischen Lösungsmittelgemischen, deren eine Komponente zumeist Acetonitril war. In den Gemischen Acetonitril-Dimethylsulfoxid, Acetonitril-Hexamethylphosphorsäuretriamid und Acetonitril-Äthylencarbonat fand er dabei eine zusätzliche Aufspaltung der Resonanzlinien von koordinativ gebundenen Solvensmolekülen, die verschieden solvatisierten Spezies zugeordnet werden konnten. Die Interpretation dieser Effekte wurde durch ^{27}Al-KMR-Messungen bestätigt.

In dieser Arbeit soll die Solvatation von Aluminiumchlorid in Nitromethan (NM)-N,N'-Dimethylformamid (DMF) - Gemischen untersucht werden.

Sowohl in DMF (~ 2,5 molal), in NM (~ 8,5 molal) als auch in Gemischen von beiden Lösungsmitteln ist $AlCl_3$ sehr gut löslich. Die ^1H-Spektren von NM und DMF sind relativ einfach und überlappen sich nicht, so daß gute Voraussetzungen für Auswertung und Interpretation der Spektren gegeben sind. Die Untersuchung der Solvatation von $AlCl_3$ im NM-DMF - Gemisch ist deshalb interessant, weil die beiden Lösungsmittelkomponenten ausgesprochen unterschiedliche Solvatationseigenschaften haben. Bisher wurden nur Gemische untersucht, in denen die beiden Komponenten vergleichbare Basizitäten und Dielektrizitätskonstanten und damit auch vergleichbare Solvatationsfähigkeit besaßen. Die Solvatationsfähigkeit von DMF für Kationen ist aber um Größenordnungen höher als die von NM, so daß in DMF-reichen Gemischen NM praktisch nur als inertes Medium zu betrachten ist.

Ein weiterer Grund, warum die Untersuchung von Solvatationsphänomenen und Solvatationszahlen in diesem System interessant ist, ist in der Tatsache zu sehen, daß man über die physikalischen Erscheinungen in verdünnten Lösungen von Ionen einerseits und in Ionenkristallen andererseits viel weiß, während über die Struktur von konzentrierten Lösungen und Salzschmelzen, d.h. dem dazwischen liegenden Bereich, relativ wenig Information vorliegt.

Durch diese Arbeit soll ein kleiner Beitrag zum zumindest halbquantitativen oder qualitativen Verständnis der Struktur und der Eigenschaften einer konzentrierten Lösung eines Elektrolyten in einem Gemisch organischer, aprotischer Lösungsmittel geleistet werden.

II. EXPERIMENTELLES

Zur Herstellung der Ausgangslösungen von $AlCl_3$ in DMF/NM wurden folgende Reagenzien benutzt:

1. Wasserfreies Aluminiumchlorid (puriss.) der Fa. FLUKA A.G.,
2. Nitromethan (puriss.) der Fa. FLUKA A.G.,
3. N,N'-Dimethylformamid der Fa. SCHUCHARDT,
4. Cyclohexan der Fa. SCHUCHARDT.

Alle Lösungsmittel wurden mit Trockenperlen der Fa. MERCK getrocknet und dann ohne weitere Reinigung verwendet.

Zunächst wurden konzentrierte Lösungen von $AlCl_3$ in NM hergestellt, indem unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton zu $AlCl_3$ Nitromethan getropft wurde.

Diese Mischungen wurden dann - wieder unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß - mit den gewünschten Mengen DMF und weiterem NM versetzt. Die Kühlung war erforderlich, um Zersetzungsreaktionen in den Lösungen zu verhindern. Bei Zugabe von DMF zu $AlCl_3$-NM-Lösungen erhitzt sich das Gemisch ungekühlt in heftiger Reaktion bis zum Sieden. Die zugesetzten Mengen der einzelnen Komponenten wurden nach dem Mischen durch Wägen bestimmt. Zum "Einlocken" und als innerer Standard für die ^1H-KMR-Messungen diente ein Zusatz von 3 % Cyclohexan, das in bezug auf Solvatation gegenüber $AlCl_3$ als inert angesehen werden kann.

Die Protonenspektren wurden bei 60 MHz (VARIAN HR/HA 60)

und bei 90 MHz (BRUKER HFX 10) aufgenommen. Die Lösungen wurden in den Spektrometern temperiert, die Genauigkeit betrug $\pm$ 0,3 °C.

Die chemischen Verschiebungen konnten bei dem 60 MHz - Gerät mit einer Seitenbandmethode und bei dem 90 MHz - Gerät direkt als Abstand vom Locksignal gemessen werden. Die Genauigkeit beider Methoden beträgt $\pm$ 0,1 Hz.

KMR-Messungen von ^{27}Al-Kernen wurden bei 22,63 MHz durchgeführt. Das Magnetfeld war so stabil, daß die Spektren ohne Kernstabilisation mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Die relativen chemischen Verschiebungen wurden durch Vergleich der Abstände mit den Seitenbanden der Modulationsfrequenz 4,166 KHz bestimmt.

Zur Flächenbestimmung der Spektren wurden 3 Methoden angewandt:

1. Durch Ausschneiden und Wägen,
2. mit einem Planimeter der Fa. ARISTO,
3. durch elektronische Integration.

Die Unterschiede der Ergebnisse der verschiedenen Methoden waren kleiner als 1,5 %.

Falls sich Linien überlappten, wurde ein graphisches "Subtraktionsverfahren" angewendet, indem das überlagerte Signal in die Summe von 2 oder mehr ungestörten LORENTZfunktionen zerlegt wurde. Dieses Verfahren war deshalb fast immer erfolgreich, weil meistens eine Hälfte des Signals als nahezu nicht überlagert angesehen werden konnte.

Die Ungenauigkeit der Flächenbestimmung jeder eizelnen Linie war absolut kleiner als 3 % der Gesamtfläche der Spektren, d.h., bei großen Linien ($p \approx 50\,\%$) lag der relative Fehler unter 6 %, während er bei relativ kleinen ($p \approx 6\,\%$) und breiten Linien bis zu 50 % betragen konnte.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem 4-Hals-Kolben mit Tauchelektrode, KPG-Rührer und Schliffbürette ausgeführt. Schliffbürette und Kolben waren über Trockenrohre mit der Außenluft verbunden. Die benutzte Leitfähigkeitsmeßbrücke arbeitete mit einer Frequenz von 10 KHz.

III. EINTEILUNG DES SYSTEMS $AlCl_3$-NM-DMF IN CHARAKTERISTISCHE BEREICHE DES MOLVERHÄLTNISSES VON $AlCl_3$ ZU DMF

Das ^{1}H-KMR-Spektrum des DMF besteht aus drei Linien (Abb. 1), die bei 6,598; 1,367 und 1,5305 ppm (bezogen auf Cyclohexan) auftreten und CH, CH_3 bzw. CH_3' genannt werden sollen. Die Abbil-

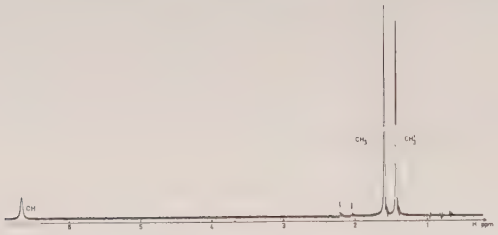


Abb. 1: ^{1}H-KMR-Spektrum des DMF

dungen der übrigen ^{1}H- und ^{27}Al-Spektren finden sich im Anhang A am Ende dieser Arbeit. Im Anhang B findet man alle anderen Abbildungen, soweit sie sich nicht im Text selbst befinden.

Das Intensitätsverhältnis ist 1:3:3. Die Linie bei tiefem Feld kann dem Formylproton zugeordnet werden, CH_3 bzw. CH_3' den beiden Methylgruppen am Stickstoff. Diese Methylgruppen sind nicht äquivalent, weil die freie Rotation der $N(CH_3)_2$-Gruppe um die C-N-Bindung infolge partiellen Doppelbindungscharakters gehindert ist. Die Linie bei höherem Feld (CH_3') ist der Methylgruppe in Cisstellung zum Formylsauerstoff zuzuordnen [11]. Die Linien CH_3 und CH_3' sind durch Spin-Spin - Kopplung mit dem Formylproton zu Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten sind nicht gleich und betragen 0,65 bzw. 0,3 Hz. Infolgedessen ist die CH-Linie breit, da sie aus 16 unaufgelösten Linien be-

steht.

Das KMR-Spektrum von Nitromethan besteht aus einer einzelnen Linie, die um 2,967 ppm zu tieferem Feld gegenüber Cyclohexan verschoben ist.

Löst man $AlCl_3$ in Gemischen von DMF und NM, so treten im ^1H-KMR-Spektrum zusätzlich zu oder neben den eben genannten Linien des DMF weitere Linien mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung auf (Abb. A 1a-c und A 3a-d), die DMF-Molekülen zugeordnet werden müssen, die das Aluminium in unterschiedlichen Komplexen in der ersten Solvatationshülle solvatisieren. Unabhängig von der chemischen Umgebung bleibt aber die oben beschriebene Struktur des DMF-Spektrums erhalten.

Das Spektrum des NM besteht dagegen, unabhängig von der Temperatur und den Konzentrationsverhältnissen, aus nur einer einzelnen Linie mit allerdings unterschiedlicher chemischer Verschiebung.

Da die ^1H-Spektren der einzelnen Lösungen nur wenig mit der NM-Konzentration, dagegen sehr stark mit dem Molverhältnis von $AlCl_3$ zu DMF variieren, wurde als relatives Konzentrationsmaß das Verhältnis

$$R = \frac{\text{Mole DMF}}{\text{Mole } AlCl_3}$$

gewählt. Als absolutes Konzentrationsmaß dient die Molalität

$$M_o = \frac{\text{Mole } AlCl_3}{1000\ \text{g Lösungsmittel}} \quad .$$

Ohne auf Einzelheiten eingehen zu müssen, lassen sich die Spektren in 4 Bereiche von R aufteilen. Bei $R > 5{,}5$ tritt zum ersten

Mal freies, d.h. nicht in der ersten Solvatationshülle gebundenes DMF auf (Abb. A 1c und B 8), dessen Formylproton im Spektrum der Linie CH-7 zugeordnet werden muß. Im Bereich $0 \leq R \leq 1$ ist NM an der Solvatation des Aluminiums in der ersten Koordinationsschale beteiligt, was man aus dem Verlauf der chemischen Verschiebung von NM in diesem Bereich (Abb. B 2) ablesen kann. Im Bereich $1 \leq R \leq 1{,}5$ treten neben den schon vorher beobachteten Linien CH_3-1, CH_3-2 und CH_3-3 (Abb. A 3a-b) weitere auf, die bei $R = 1{,}5$ alle einschließlich der vorher genannten bis auf eine verschwinden. Bei R-Werten zwischen 1,5 und 5,5 treten schließlich neue Spezies und Linien, insbesondere freie Cl^--Ionen auf. Im ^{27}Al-Spektrum ist hier eine laufende Abnahme der Linie Al-1 (Abb. B 6a-b) zu beobachten, die eine chemische Verschiebung besitzt, wie sie tetraedrisch koordiniertem Aluminium entspricht [12]. Bei $R = 5{,}5$ ist diese Linie vollständig verschwunden, und es existiert nur noch oktaedrisch koordiniertes Aluminium.

Im folgenden sollen nun die vier Konzentrationsbereiche näher untersucht werden.

IV. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. Der Konzentrationsbereich R > 5,5

Die Koordinationszahl von Aluminium (als $AlCl_3$) in reinem DMF ist in mehreren Arbeiten [13,6] bestimmt worden. Unabhängig von der Konzentration und der Temperatur wurde die Zahl 6 gefunden. Aus der sehr viel größeren chemischen Verschiebung zu tieferen Feldern des koordinierten Signals des Formylprotons im Vergleich zu den Methylprotonen kann geschlossen werden, daß das DMF am Sauerstoff an das Aluminium gebunden ist. Für diese Annahme spricht außerdem, daß das Sauerstoffatom offensichtlich basischer ist als der Stickstoff der Amidgruppe; die Protonierung von DMF in starken Säuren findet nahezu ausschließlich am Sauerstoff statt [14].

Zur Untersuchung der Verhältnisse im Gemisch NM-DMF bei R > 5,5 wurden die Spektren der Formylprotonen benutzt, da sich hier die Linien infolge der relativ großen chemischen Verschiebungen nur wenig überlagerten und deshalb leicht ausgewertet werden konnten. Wie man sieht, sind in diesem Bereich 4 Linien zu beobachten (Abb. A 2 und B 8), CH-5, CH-4, CH-3 und CH-7. Wenn die Temperatur über $\approx$ 273 ^{o}K steigt, verbreitern sich die 3 letztgenannten Linien und fallen schließlich bei $\approx$ 300 ^{o}K zusammen. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird die Linie wieder schmaler, da der Austausch schneller wird. Bei etwa 320 ^{o}K ist auch eine Austauschverbreiterung der Linie CH-5 zu beobachten.

Die chemischen Verschiebungen der Linien CH-5, CH-4 und CH-3 gegenüber CH-7 betragen bei tiefen Temperaturen und R = 12

0,649; 0,507 und 0,377 ppm. Aus Abb. B 8 geht hervor, daß die relative Intensität der Linie CH-7 mit wachsendem R monoton zunimmt. Ihre chemische Verschiebung ist geringfügig abhängig vom Verhältnis DMF zu NM und beträgt bei R = 12 6,580 ppm. Die chemische Verschiebung des Formylprotons von reinem DMF beträgt 6,598 ppm. Man kann die Linie CH-7 also dem freien DMF zuordnen, während die restlichen Linien DMF in der ersten Solvathülle von Al-Komplexen entsprechen müssen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergibt sich, daß CH-3 und CH-4 erheblich schneller mit freiem DMF austauschen als CH-5, d.h. weniger fest an Al gebunden sind.

In Einklang mit dieser Feststellung steht, daß die chemische Verschiebung zu tieferen Feldern bei diesen Linien geringer ist, was mit geringerem Zug des positiv geladenen Al auf das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs, d.h. lockerer Bindung, erklärt werden kann.

Das Verhältnis der Intensitäten der Linien CH-3/CH-4 wurde für 5 verschiedene R-Werte zwischen 5,9 und 24 sowie 3 verschiedene Temperaturen zwischen 265 ^{o}K und 285 ^{o}K übereinstimmend als $4 \pm 0{,}2$ erhalten. Das spricht dafür, daß CH-3 und CH-4 demselben Al-Komplex in unterschiedlicher sterischer Anordnung im Verhältnis 4:1 angehören.

Wie schon auf S. 9 erwähnt, ist bei R > 5,5 kein tetraedrisch koordiniertes Al mehr im ^{27}Al-Spektrum zu beobachten, sondern nur 2 Linien, die die für oktaedrische Koordination des Al charakteristische chemische Verschiebung haben. Infolge starker Überlappung und großer Halbwertsbreite lassen sich die ^{27}Al-

Spektren bei R > 5,5 jedoch nicht mehr quantitativ auswerten. Immerhin kann man sagen, daß das Al von 6 solvatisierenden Molekülen umgeben ist. NM kommt dafür nicht in Frage, sobald freies DMF vorhanden ist, weil die Solvatationsenergie von DMF an Al um mehr als eine Größenordnung größer ist als die von NM. Für die Reaktionsenthalpie der Reaktion

$$SbCl_5 + L \longrightarrow SbCl_5L$$

findet man z.B. für L = NM ein ΔH_{NM} von 2,7 kcal/Mol und für L = DMF ein ΔH_{DMF} = 26,6 kcal/Mol [15]. Demzufolge können nur Cl^- und DMF in der ersten Solvathülle des Al vorhanden sein. Es ist deshalb naheliegend, der Linie CH-5 den Komplex AlD_6^{3+} und den Linien CH-3,4 den Komplex $AlClD_5^{2+}$ zuzuordnen.

Im $AlClD_5^{2+}$ hat das zum Cl transständige DMF eine andere chemische Umgebung als die 4 cisständigen DMF. Die Linie CH-4 ist also dem trans-DMF im $AlClD_5^{2+}$ und die viermal größere Linie CH-3 den 4 cisständigen DMF zuzuordnen. Auch der schnellere Austausch und die geringere chemische Verschiebung von CH-4,3 im Vergleich mit CH-5 ist damit befriedigend erklärt, da die effektive Ladung des Aluminiums - und damit die Bindungsstärke der Solvatmoleküle an das Zentralion - durch den Eintritt des negativ geladenen Chloridions in die innere Solvathülle verringert wird.

Zur Prüfung dieser Annahme wird folgende Beziehung benutzt:

$$\frac{1}{R} = \frac{x_{CH-5}}{n_5} + \frac{x_{CH-4}}{n_4} + \frac{x_{CH-3}}{n_3} \qquad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten die x_{CH-i} die Protonenbrüche der

im Spektrum der Formylprotonen beobachteten Linien (x_{CH-5} + x_{CH-4} + x_{CH-3} + x_{CH-7} = 1), und die n_i sind die Anzahl der DMF-Moleküle im jeweiligen Aluminiumkomplex.

In unserem Fall wäre also n_5 = 6 und n_4 = n_3 = 5. Mit diesen Annahmen wurde nun R aus den Spektren berechnet und mit dem tatsächlich bei der Einwaage benutzten R_{gem} verglichen (s. Tabelle I).

Tabelle I

R_{gem} \ T	267°K	275°K	286°K	295°K	301°K	$\overline{R_{ber}}$
5,96	6,09	5,99	6,41	--	--	6,16 ± 0,17
6,71	6,77	6,65	7,62	7,02	--	6,86 ± 0,12
8,80	8,71	8,87	8,96	9,57	8,71	8,81 ± 0,11
11,29	11,29	11,53	11,65	11,24	11,38	11,60 ± 0,33
21,53	21,55	20,79	22,32	21,01	22,62	21,68 ± 0,59

$\overline{R_{ber}}$ ist der Mittelwert der für eine Lösung bei verschiedenen Temperaturen berechneten R-Werte. Wie man sieht, weicht $\overline{R_{ber}}$ nirgendwo um mehr als 2,5 % vom tatsächlich gemessenen R-Wert ab. Wenn man andere Zahlen für n_i in Gl. (1) benutzt - es wurden alle Kombinationen von n_i = 6 bis n_i = 3 probiert - ergibt sich dagegen keine Übereinstimmung. Somit ist die Annahme, daß in der Lösung von $AlCl_3$ in DMF-NM bei R > 5,5 die Komplexe $AlClD_5^{2+}$ und AlD_6^{3+} im Gleichgewicht vorliegen, eindeutig bestätigt.

Dieses Gleichgewicht von inner-sphere - und outer-sphere - Komplexen als getrennte Linien im ^{1}H-Spektrum wurde in dieser

Arbeit zum erstenmal beobachtet. Abbildung 2 zeigt die Auftragung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstante

$$K_{10} = \frac{[AlD_6^{3+}][Cl^-]}{[AlClD_5^{2+}][D]} \qquad (2)$$

gegen die reziproke Temperatur.

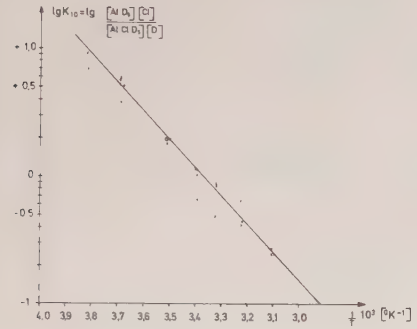


Abb. 2

Logarithmische Auftragung von K_{10} gegen die reziproke Temperatur

Wie man sieht, ergibt sich eine Gerade. Die relativen Konzentrationen von AlD_6^{3+}, $AlClD_5^{2+}$ und D wurden den ^{1}H-Spektren entnommen, und $[Cl^-]$ wurde nach

$$[Cl^-] = 3[AlD_6^{3+}] + 2[AlClD_5^{2+}]$$

berechnet.

Dieses K_{10} ist natürlich nicht die wirkliche Gleichgewichtskonstante, da die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden konnten. Aber da nur die R-Werte variiert wurden und die Konzentration von $AlCl_3$ selbst sich lediglich unwesentlich änderte, kann man annehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten für eine bestimmte Temperatur innerhalb der Meßgenauigkeit konstant blieben.

Da bei höheren Temperaturen die Linien für $AlClD_5^{2+}$ mit der für freies DMF zusammenfiel, mußte hier dessen relative Konzentration nach

$$\frac{[AlClD_5^{2+}]}{c_{AlCl_3}} = 1 - \frac{R \cdot x_{CH-5}}{6}$$

berechnet werden.

Als Reaktionsenthalpie findet man aus der Steigung der Geraden von Abb. 2

$$\Delta H_{10} = (-10{,}27 \pm 1{,}5)\ \frac{kcal}{Mol}$$

2. $AlCl_3$ in reinem Nitromethan (R = 0)

Wie schon in Kapitel I erwähnt, ist $AlCl_3$ in NM sehr gut löslich - bis zu 8,5 molal bei Zimmertemperatur. Das ^{27}Al-Spektrum dieser Lösungen zeigt eine sehr breite Linie, die eine chemische Verschiebung besitzt, wie sie für tetraedrisch koordiniertes Al charakteristisch ist. Diese Linie wird mit sinkender Temperatur schmaler (s. Tabelle II), eine Aufspaltung ist bis zum Gefrierpunkt nicht zu beobachten. Bei 243 ^oK wird die Linie wieder breiter infolge der stark ansteigenden Viskosität vor dem Gefrierpunkt. Bei höheren Temperaturen als 290 ^oK konnte nicht gemessen werden, da dann Überlagerungen der Linie mit den 4000 Hz - Modulationsseitenbanden die Auswertung unmöglich machten.

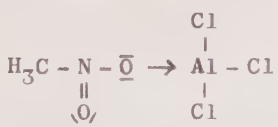
Aus einer Lösung von $AlCl_3$ in NM läßt sich durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums und Erwärmung auf 40 ^oC ein kristallines

Tabelle II

Halbwertsbreite der Linie im ^{27}Al-Spektrum einer 5,5-molalen Lösung von $AlCl_3$ in NM

T [°K]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
288	≈ 900
273	≈ 750
263	606
253	360
243	455

Produkt der Zusammensetzung $AlCl_3 \cdot 1\,NM$ erhalten. Der Gehalt des Salzes an Al und NM wurde durch komplexometrische Titration des Al mit Idranal III bestimmt. Auch bei weiterem (2 Tage) Absaugen änderte sich die Zusammensetzung nicht mehr. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu $F_P = 83\ ^{\circ}C \pm 3$ bestimmt, legt also die Annahme einer kovalenten Verbindung nahe. Wenn man auch nicht unbedingt vom Bindungszustand und den Koordinationsverhältnissen im Kristall auf dessen Lösung schließen kann, so spricht in diesem Fall doch einiges dafür, daß auch in Lösungen von $AlCl_3$ in NM Addukte der Zusammensetzung 1:1 vorhanden sind, z.B. Leitfähigkeitsmessungen von LIESER und GÜTLICH [16]. Diese Autoren führten u.a. eine Leitfähigkeitstitration einer Lösung von $AlCl_3$ in 1.1.2.2.-Tetrachloräthan mit NM aus. Dabei fanden sie bei einem Molverhältnis von $AlCl_3$ zu NM von 1:1 einen scharfen Knick in der Leitfähigkeitskurve, den sie durch Bildung des Adduktes



erklären konnten. Aus der recht beträchtlichen molaren Leitfä-

higkeit des $AlCl_3$ in NM (Λ = 16,2 Ohm^{-1} cm^2 Mol^{-1}) schlossen sie weiter auf ein Disproportionierungsgleichgewicht der Form

$$2\,AlCl_3NM \rightleftharpoons AlCl_2NM_2^+ + AlCl_4^- \ .$$

Um die Annahme einer Koordinationszahl 1,0 für NM zu prüfen, wurde in dieser Arbeit die chemische Verschiebung von NM als Funktion des Verhältnisses

$$\frac{n_{AlCl_3}}{n_{NM}} = \frac{\text{Mole } AlCl_3}{\text{Mole NM}}$$

gemessen. Das Verhältnis konnte bei Zimmertemperatur zwischen 0 und 0,45 variiert werden (s. Abb. 3). Wie man sieht, ergibt

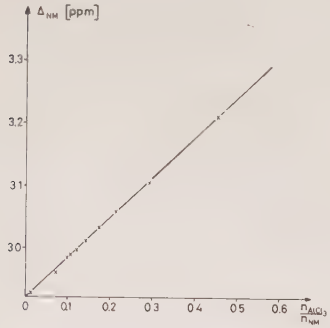


Abb. 3

Chemische Verschiebung von NM als Funktion des Verhältnisses von Molen $AlCl_3$ zu Molen NM bei R = 0

sich in diesem Bereich mit Abweichungen, die kleiner als $3 \cdot 10^{-3}$ ppm sind, eine Gerade.

Diese Tatsache kann folgendermaßen erklärt werden: Es wird angenommen, daß NM die Koordinationszahl Y hat, daß also in der Lösung Verbindungen der Summenformel $AlCl_3NM_Y$ vorliegen (Disproportionierungsreaktionen ändern nichts an diesen Überlegungen, da sich dabei die Gesamtanzahl der an Al gebundenen NM-Molekeln nicht ändert). Wenn man weiterhin annimmt, daß die

chemische Verschiebung des koordinierten NM sich bei einer Disproportionierungsreaktion kaum ändert (was vernünftig ist, s. S. 40 ff), so kann man folgende Gleichung für die chemische Verschiebung Δ_{NM} von NM hinschreiben:

$$\Delta_{NM} = \delta_o \frac{[NM]}{c_{NM}} + \delta_2 \frac{Y\,[AlCl_3NM_Y]}{c_{NM}} \qquad (3)$$

worin δ_o und δ_2 die chemischen Verschiebungen des freien bzw. koordinierten NM sind. $[NM]$, $[AlCl_3NM_Y]$ und c_{NM} sind entsprechend die Konzentration des freien NM, des $AlCl_3$ und die Gesamtkonzentration von NM.

Mit

$$\frac{n_{Al}}{n_{NM}}\, c_{NM} = [AlCl_3NM_Y]$$

und

$$[NM] = c_{NM} - \frac{n_{Al}}{n_{NM}}\, c_{NM}\, Y$$

ergibt sich aus Gl. (3):

$$\Delta_{NM} = (\delta_2 - \delta_o) \frac{n_{Al}}{n_{NM}} Y + \delta_o \qquad (4)$$

Die Auftragung von Δ_{NM} gegen n_{Al}/n_{NM} ergibt hier also eine Gerade mit der Neigung $(\delta_2 - \delta_o)\,Y$ und dem Ordinatenabschnitt δ_o. Aus Abb. 3 erhält man damit :

$$(\delta_2 - \delta_o)\,Y = 0{,}575 \text{ ppm}\,.$$

(In diesem Wert ist eine kleine Korrektur enthalten, die die Verschiebung zu tieferen Feldern durch die 2. Koordinationshülle berücksichtigt; s.S. 35).

Aus der Tatsache, daß wirklich eine Gerade erhalten wird, kann geschlossen werden, daß Y im gesamten Bereich von n_{Al}/n_{NM} konstant bleibt. Aus der Konstanz von Y folgt nun, daß keine bi- oder mehrnuklearen Al-Komplexe gebildet werden, bei denen NM frei wird, weil deren Anteil an der Gesamtkonzentration bei zunehmender Verdünnung zugunsten der monomeren Al-Komplexe abnehmen und demzufolge ein Anwachsen von Y, d.h. ein Abweichen der Kurve von einer Geraden beobachtet werden müßte. Schließlich ist Y kleiner als 1/0,45 = 2,2, da gelten muß $\Delta_{NM} \leq \delta_2$.

Die chemische Verschiebung der Schmelze des Salzes $AlCl_3$NM wurde zu 0,511 ppm bezogen auf Cyclohexan bestimmt. Dabei wurde NH_4ClO_4 als innerer Standard benutzt. Die chemische Verschiebung der Ammoniumprotonen gegenüber Cyclohexan als Funktion der Temperatur wurde bis zum Siedepunkt von Cyclohexan in 8,5-molalen Lösungen von $AlCl_3$ in NM ermittelt. Das gleiche Verfahren wurde angewandt, um auf die chemische Verschiebung des Salzes $AlCl_3$NM bei 301 °K zu extrapolieren, indem diese im Temperaturbereich zwischen 85 °C und 120 °C gemessen wurde. Wenn man in Gl. (4) für Y einen Wert von 1,0 annimmt, erhält man

$$\delta_2 - \delta_o = 0{,}575 \text{ ppm} .$$

Dies ist in Anbetracht der zweimaligen Extrapolation eine gute Übereinstimmung mit dem Wert von 0,511 ppm für die $AlCl_3$NM-Schmelze.

Da außerdem erstens im ^{27}Al-Spektrum nur tetraedrische Koordination des Al zu beobachten ist und Cl^--Ionen in der Lösung nicht vorhanden sind, wie auch durch Leitfähigkeitstitration von $AlCl_3$-NM - Lösungen mit HCl-Gas bestätigt wird [16], und zweitens die chemische Verschiebung von NM mit wachsendem R-

Wert kleiner wird (Abb. B 2), bis sie schließlich zwischen R = 1,0 und R = 1,5 konstant bleibt, kann die Koordinationszahl 1,0 für NM als gesichert gelten. Auf eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite im ^{27}Al-Spektrum (s. Tabelle II) wird im Kapitel IV,3 eingegangen.

3. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $0 < R < 1$

Der Bereich $0 < R < 1$ ist dadurch gekennzeichnet, daß sowohl NM als auch DMF in der ersten Koordinationsschale des Aluminiums zu finden sind. Die ^{1}H-Spektren bestehen hier bis R = 0,9 aus je 3 Linienpaaren für die NCH_3-Protonen (CH_3-1,2,3 bzw. CH_3-1',2',3') und 2 Spin-Spin-aufgespaltenen Linien für die Formylprotonen (CH-1,2) (Abbn A 3a-b, A 1a).

Im Kapitel IV,4 wird gezeigt, daß CH_3-1,1' der Spezies $AlCl_3D$ und CH_3-2,2' der Spezies $AlCl_2D_2^+$ zugeordnet werden müssen. Die Resonanzen der Formylprotonen dieser beiden Spezies fallen in der Linie CH-1 zusammen.

Die ^{27}Al-Spektren zeigen eine breite Linie, die mit wachsendem R-Wert schmaler wird und bei R = 0,8 in drei verbreiterte Linien aufspaltet, die schließlich bei R = 1,0 ihre natürlichen Halbwertsbreiten erreichen (Abb. A 5a). Die chemischen Verschiebungen dieser Linien weisen auf tetraedrische Koordination von Al hin. Die Resonanzen Al-1, Al-2 und Al-3 müssen, wie ebenfalls in Kapitel IV,4 gezeigt wird, den Spezies $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ zugeordnet werden. Die Halbwertsbreiten dieser Linien betragen:

$$\Delta\nu_{1/2}(AlCl_4^-) = (3{,}0 \pm 0{,}2)\ Hz$$
$$\Delta\nu_{1/2}(AlCl_3D) = (29 \pm 1)\ Hz$$
$$\Delta\nu_{1/2}(AlCl_2D_2^+) = (63 \pm 2)\ Hz\ .$$

Al-2 ist um 8,49 und Al-3 um 21,80 ppm zu höheren Feldern gegenüber Al-1 verschoben.

In diesem Abschnitt der Arbeit soll gezeigt werden, daß folgende Gleichgewichte in einer Lösung $0 < R < 1$ existieren:

$$2\ AlCl_3D \rightleftharpoons AlCl_2D_2^+ + AlCl_4^- \qquad (5)$$

$$2\ AlCl_3NM \rightleftharpoons AlCl_2NM_2^+ + AlCl_4^- \qquad (6)$$

$$3\ AlCl_3D + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlD_3Cl\ AlCl_3NM^{2+} + 2\ AlCl_4^- \qquad (7)$$

$$AlCl_2DCl\ AlCl_3NM + AlCl_3D \rightleftharpoons AlClD_2\ ClAlCl_3NM^+ + AlCl_4^- \qquad (8)$$

$AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$, $AlCl_2DClAlCl_3NM$ und $AlClD_2ClAlCl_3NM^+$ in Gln (7) und (8) sind dabei Binuklearkomplexe mit einer Chlorbrücke. "$AlCl_3NM$" in diesen Formeln steht dabei immer für $AlCl_3NM$ oder $AlCl_2NM_2^+$, da diese beiden Spezies weder in Protonen- noch in ^{27}Al-Spektren getrennt zu sehen sind und deshalb in Binuklearkomplexen stets als $AlCl_3NM$ angesehen werden. Der dadurch verursachte Fehler, z.B. bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Gln (5) bis (8), erweist sich im folgenden als gering, bezogen auf die mögliche Genauigkeit.

Alle Messungen, die nun diskutiert werden sollen, wurden bei einer Temperatur von 301 ^oK ausgeführt. Abb. B 5a zeigt den Verlauf der relativen Intensitäten der CH_3-Protonenresonanzen. Wie man sieht, ist das Verhältnis von $x_{CH_3\text{-}1}$ zu $x_{CH_3\text{-}2}$ im Bereich $0 < R < 0{,}9$ nahezu konstant. Diese Tatsache ist nicht

vereinbar mit einer Zuordnung von $AlCl_3D$ zu CH_3-1 und $AlCl_2D_2^+$ zu CH_3-2, wie sie bei R > 0,9 als gesichert angesehen werden kann. Wenn die Konzentration von $AlCl_4^-$ annähernd konstant bleibt, wie aus den Leitfähigkeitsmessungen geschlossen werden kann (s.S. 29), so muß nach der Gleichgewichtskonstante

$$K_4 = \frac{[AlCl_3D]}{[AlCl_2D_2^+]} \frac{[AlCl_3D]}{[AlCl_4^-]}$$

das Verhältnis $[AlCl_3D]/[AlCl_2D_2^+]$ zwischen R = 0 und R = 1 laufend kleiner werden, da die Konzentration von $AlCl_3D$ in diesem Bereich von 0 Mol/kg bis auf 1,8 Mol/kg anwächst.

Hier zeigt sich also ein Widerspruch, der allerdings durch folgende Annahme aufgehoben werden kann: NM ist nur eine sehr schwache LEWISbase und demzufolge nur schlecht in der Lage, Aluminium zu solvatisieren, während DMF und Cl^- in vieler Hinsicht vergleichbare Solvatationseigenschaften aufweisen. Es ist deshalb plausibel anzunehmen, daß sich in Lösungen, in denen NM in der ersten Solvathülle zu finden ist, Binuklearkomplexe mit einer Chlorbrücke bilden, so daß Komplexe, wie $AlCl_3NM$ und $AlCl_2NM_2^+$ koordinativ abgesättigt werden. Die Frage, warum sich nicht stattdessen noch 1 oder 2 weitere NM-Moleküle an diese Komplexe anlagern, dürfte dadurch zu beantworten sein, daß die durch den Eintritt eines weiteren NM in die erste Solvathülle gewonnene Energie nicht ausreicht, um die zunehmenden Abstoßungskräfte zwischen den Solvatmolekülen in einem höher koordinierten Komplex überzukompensieren.

Die Annahme von Binuklearkomplexen der Form

und

wird durch weitere Ergebnisse qualitativ bestätigt: Üblicherweise beträgt der Abstand der beiden Methylgruppen des DMF im ^{1}H-Spektrum etwa 0,165 ppm, wie er in reinem DMF und auch für das koordinierte DMF aller in dieser Arbeit gefundenen Spezies gilt. Eine Ausnahme besteht bei $AlCl_3D$ (CH_3-1,1'), $AlCl_2D_2^+$ (CH_3-2,2') und den Resonanzen CH_3-3,3'. Wie Abb. B 3 zeigt, bleibt die chemische Verschiebung von CH_3-1 und CH_3-2 bei $0 < R < 1$ nahezu konstant, während CH_3-1' und CH_3-2' mit wachsendem R-Wert zu tieferen Feldern verschoben werden, bis bei $R = 1$ der übliche kleinere Abstand von $\approx$ 0,165 ppm erreicht wird. Der Abstand CH_3-3-CH_3-3' bleibt dagegen im ganzen Bereich, bis diese Spezies verschwindet, auf einem Wert von 0,228 ppm. Dieser Wert ist nur wenig kleiner als der Abstand der Methylgruppen von $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ bei $R \longrightarrow 0$. Es ist also naheliegend, für CH_3-1' bzw. CH_3-2' einen schnellen Austausch zwischen zwei chemischen Umgebungen bzw. zwei Spezies anzunehmen, deren Gleichgewicht sich mit R ändert. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß bei diesem Austausch freies DMF eine Rolle spielt, da dessen Konzentration sehr klein sein müßte (es ist kein freies DMF in den Spektren zu beobachten) und die Reaktion deshalb relativ langsam verliefe oder zumindest auch Austausch zwischen den niedriggeladenen Spezies $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ beobachtet werden müßte.

Auch eine SN 1-Reaktion der Form $AlCl_3D \longrightarrow AlCl_3 + D \longrightarrow$ Produkte kommt nicht in Frage, da die Aktivierungsenergie für

den ersten Schritt viel zu groß ist. Das sieht man schon rein qualitativ daran, daß bei Zugabe von DMF zu Lösungen von $AlCl_3$ in NM eine sehr große Wärmemenge freigesetzt wird, bis ein R-Wert von 1 erreicht ist, d.h., bis alles NM aus der 1. Solvathülle des Al verdrängt ist.

In diesem Zusammenhang ist das Löslichkeitsverhalten von Mischungen $AlCl_3$-NM-DMF für Ammoniumchlorid interessant. In reinem Nitromethan ist NH_4Cl fast unlöslich. Mischungen $R < 1$ hingegen lösen jeweils so viele Mole NH_4Cl wie Mole NM in der ersten Solvathülle vorhanden sind, also $(1-R)\, c_{AlCl_3}$. Abb. A 4 zeigt die Spektren der Methylprotonen bei R = 0,37 und R = 0,76 im Vergleich mit den gleichen Lösungen, die jedoch mit NH_4Cl gesättigt wurden. Beim Vergleich der Spektren mit Zusatz von NH_4Cl mit den Spektren von Abb. A 3a-b erkennt man, daß sie fast identisch sind mit einem Spektrum ohne NH_4Cl bei R = 1,0 oder 1,1. Für Mischungen bei R-Werten > 1 sinkt die Löslichkeit von NH_4Cl fast wieder auf Null ab.

Dieses Löslichkeitsverhalten läßt sich leicht dadurch erklären, daß die Lösungswärme in Mischungen $R < 1$ durch den Beitrag der Reaktionsenthalpie stark erhöht wird, die auf den Eintritt des Cl^--Ions in die 1. Solvathülle des Al und Verdrängung des NM zurückzuführen ist, entsprechend einer Reaktion

$$AlCl_3NM + Cl^- \rightarrow AlCl_4^- + NM \ .$$

Eine Verdrängung von DMF aus der 1. Solvathülle durch Cl^- dürfte jedoch bei dem ähnlichen Solvatationsverhalten beider Liganden kaum mit merklichem Energiegewinn verbunden sein.

Bei R > 1 - das heißt beim Übergang von tetraedrischer zu

oktaedrischer Koordination - ist nur noch eine sehr gelinde Mischungswärme festzustellen. Das heißt also, die Aktivierungsenergie für die oben erwähnte SN 1-Reaktion müßte mindestens 1/4 der Solvatationsenergie von oktaedrisch koordiniertem Al, also etwa 150 kcal/Mol, betragen. Es kommt daher kein schneller Austausch in Frage, bei dem DMF sein Al-Zentralatom verläßt. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen, in denen das DMF aus $AlCl_3D$ bzw. $AlCl_2D_2^+$ vorliegt, müssen durch eine Spezies verursacht werden, die in den N-CH_3-Spektren nicht auftritt, also durch $AlCl_3NM$. Damit ist die Bildung von Binuklearkomplexen, z.B. der Form

$$AlCl_3D + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlCl_2DClAlCl_3NM \qquad (9)$$

$$AlCl_2D_2^+ + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlClD_2ClAlCl_3NM^+ \qquad (10)$$

zumindest wahrscheinlich gemacht. Auch die Tatsache, daß nur die zum Formylsauerstoff cisständigen Methylgruppen betroffen sind, läßt sich damit zwanglos erklären. Im $AlCl_3D$ ist das ganze DMF-Molekül um die Bindungsachse des Sauerstoffs frei drehbar. Das Molekül wird sich so einstellen, daß die abstoßende Wirkung der Chloridionen auf die Methylgruppen möglichst gering ist. Im $AlCl_2DClAlCl_3NM$ hingegen, könnte - evtl. aus rein sterischen Gründen oder weil das zweite Sauerstoffatom der Nitrogruppe mit dem positivierten Stickstoff der Amidogruppe in Wechselwirkung tritt (s.S. 24) - das DMF-Molekül in eine Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Al-Atome gezwungen werden. Hierdurch wird die cisständige Methylgruppe in enge Nachbarschaft zu den Chloridionen gebracht, was eine chemische Verschiebung zu höheren Feldern verursachen könnte. Wie am Ka-

lottenmodell geprüft wurde, ist die Assoziation des einen NM-Sauerstoffatoms mit dem DMF-Stickstoffatom sterisch leicht möglich.

Aus den Gleichgewichtskonstanten der Gln (9) und (10) folgt, daß die chemischen Verschiebungen der CH_3' -Protonen $\Delta_{CH_3-1'}$ bzw. $\Delta_{CH_3-2'}$ bei R = 1 ($[AlCl_3NM]=0$) oder bei unendlicher Verdünnung (unabhängig von R) die Werte für "freies" $AlCl_3D$ δ_{1m} bzw. für $AlCl_2D_2^+$ δ_{2m} annehmen müssen. Der Vergleich des Verlaufs von $\Delta_{CH_3-1'}$ bzw. $\Delta_{CH_3-2'}$ in Abb. B 3 mit der von Abb. 4 (s.S. 32) bestätigt dies

$$\delta_{1m} = 1{,}828 \text{ ppm}$$

$$\delta_{2m} = 1{,}844 \text{ ppm} .$$

Die chemischen Verschiebungen für die reinen Binuklearkomplexe erhält man aus $\Delta_{CH_3-1'}$ bzw. $\Delta_{CH_3-2'}$ für $R \rightarrow 0$. Damit kann man folgende Beziehungen hinschreiben:

$$\Delta_{CH_3-1'} = \delta_{1m} x_{1m} + \delta_{1b} (1 - x_{1m}) \qquad (11)$$

$$\Delta_{CH_3-2'} = \delta_{2m} x_{2m} + \delta_{2b} (1 - x_{2m}) \qquad (12)$$

Hierin sind δ_{1b} und δ_{2b} die chemischen Verschiebungen der CH_3'-Protonen der Binuklearkomplexe, und x_{1m} und x_{2m} sind definiert durch

$$x_{1m} = \frac{[AlCl_3D]}{[AlCl_3D] + [AlCl_2DClAlCl_3NM]}$$

und

$$x_{2m} = \frac{[AlCl_2D_2^+]}{[AlCl_2D_2^+] + [AlClD_2ClAlCl_3NM^+]} .$$

x_{1m} und x_{2m} wurden aus den gemessenen chemischen Verschiebungen bei $0 < R < 1$ berechnet.

Man kann nun folgende Gleichgewichtskonstanten hinschreiben:

$$K_3 = \frac{[AlCl_3D][AlCl_2DClAlCl_3NM]}{[AlCl_4^-][AlClD_2ClAlCl_3NM^+]} \qquad (13)$$

$$K_4 = \frac{[AlCl_3D]^2}{[AlCl_4^-][AlCl_2D_2^+]} \qquad (14)$$

$[AlCl_3D]$ und $[AlCl_2D_2^+]$ kann man berechnen nach

$$[AlCl_{4-n}D_n] = x_{im} M_o R \frac{x_i}{n} \qquad (i = 1,2) \qquad (15)$$

In dieser Gleichung bedeutet x_i den Protonenbruch der i-ten Spezies im N-CH_3-Spektrum. Eine entsprechende Beziehung gilt für $[AlCl_2DClAlCl_3NM]$ und $[AlClD_2ClAlCl_3NM^+]$. Damit können die Ausdrücke $K_3[AlCl_4^-]$ bzw. $K_4[AlCl_4^-]$ berechnet werden (s. Tabelle III). Werte für $R < 0,3$ sind nicht in diese Tabelle aufgenommen worden, da die Fehler bei der Berechnung von $[AlCl_2D_2^+]$ durch den flachen Anstieg von $\Delta_{CH_3-2'}$ mit R in diesem Bereich sicher größer als 100 % sind. Hinzu kommt die Unsicherheit bei der Bestimmung von δ_{1b}.

Mit $K_4 = 15,2$, das bei $R > 0,9$ (siehe Kapitel IV,4) direkt erhalten wird, läßt sich $[AlCl_4^-]$ und damit K_3 berechnen. Wie man sieht, ändert sich $[AlCl_4^-]$ nur relativ wenig mit R und weist bei $R = 0,5$ ein Maximum auf, das mit dem Maximum der Leitfähigkeit in Abb. B 1 übereinstimmt. Diese Abbildung zeigt den Verlauf der molalen Leitfähigkeit von $AlCl_3$-NM - Lösungen

Tabelle III

R	$[AlCl_4^-]K_3$ [Mol/ig]	$[AlCl_4^-]K_4$ [Mol/kg]	$[AlCl_4^-]$ [Mol/kg]	K_3	K_3/K_4	K_5 [Mol/kg]	M_o [Mol/kg]
0,3	0,839	11,00	0,734	1,14	0,076	11,9	3,99
0,4	0,991	13,08	0,872	1,13	0,075	15,0	3,81
0,5	1,108	16,78	1,119	0,99	0,066	8,9	3,69
0,6	0,969	15,07	1,005	0,96	0,064	13,0	3,44
0,7	0,839	14,76	0,984	0,85	0,056	16,2	3,37
0,8	0,710	11,66	0,777	0,91	0,060	15,2	3,31
0,9	---	10,19	0,679	--	---	16,0	3,20
Mittelwerte				$0,99 \pm 0,15$	$0,066 \pm 0,011$	$14,2 \pm 2,6$	

verschiedener Molalität (zwischen 0,2 und 2,5 molal) in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge DMF, bzw. dem R-Wert. Man erkennt, daß sich die Leitfähigkeit bei allen Kurven zwischen $0 \leq R \leq 0{,}9$ nur wenig ändert, mit einem schwachen Maximum bei $R = 0{,}5$. Daraus muß man schließen, daß sich die Ionenkonzentration in diesem Gebiet nur gering ändert, wenn man berücksichtigt, daß die Äquivalentleitfähigkeit in NM für so große Gebilde wie alle in Frage stehenden Komplexe von der Größenordnung 33 ± 5 ist [18]. Insbesondere darf die Konzentration von $AlCl_4^-$, des einzigen in den Lösungen vorkommenden Anions, nur wenig variieren.

Für K_3 wurde in Tab. III ein Wert von $0{,}99 \pm 0{,}15$ ermittelt. Die Konstanz von K_3 ist im Rahmen der möglichen Meßgenauigkeit gut. Aus

$$K_1 = \frac{[AlCl_2DClAlCl_3NM]}{[AlCl_3D][\text{"}AlCl_3NM\text{"}]}$$

und

$$K_2 = \frac{[AlClD_2ClAlCl_3NM^+]}{[AlCl_2D_2^+][\text{"}AlCl_3NM\text{"}]}$$

läßt sich das Verhältnis

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_3}{K_4}$$

bilden, das in Tab. III aufgeführt ist. Es gibt das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der Binuklearkomplexe von $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ an. Man findet $K_3/K_4 = 0{,}0666 \pm 0{,}0110$ mit einer im Rahmen der Meßgenauigkeit guten Konstanz. Das bedeutet, daß der Komplex des $AlCl_2D_2^+$ etwa 15-mal stabiler ist als der des

$AlCl_3D$. Damit kann man unter Extrapolation sagen, daß ein Gleichgewicht

$$AlCl_4^- + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlCl_3ClAlCl_3NM^-$$

schon bei kleinen R-Werten (R < 0,3) ganz auf der linken Seite liegt, während bei

$$AlClD_3^{2+} + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlC_3ClAlCl_3NM^{2+}$$

erst bei hohen R-Werten (R > 0,8) das freie $AlClD_3^{2+}$ eine Rolle spielt.

Zur Bestätigung der Ergebnisse von Tabelle III, die sich auf eine Konzentration von etwa 3,5 Mol $AlCl_3$ pro 1000 g NM beziehen, wurden die ^1H-Spektren bei 5 R-Werten zwischen 0,2 und 1,0 mit Konzentrationen zwischen 0,3 und 5,6 Mol/kg gemessen und entsprechend ausgewertet, wie oben. Den Verlauf der chemischen Verschiebungen mit der Konzentration zeigt die Abb. 4. In Abb. B 4 wurde der Protonenbruch x_{CH_3-1} als Funktion der Molalität M_o aufgetragen.

Wie man in Tabelle IV erkennt, stimmen die gefundenen Werte für $K_3 = 1,31 \pm 0,3$ und $K_3/K_4 = 0,088 \pm 0,024$ innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen aus Tabelle III überein. Dabei ist zu beachten, daß die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Konzentrationen mit zunehmender Verdünnung erheblich größer werden, wie auch die starke Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit bei gegebenem R mit abnehmender Molalität (Abb. B 1) zeigt. Das führt dazu, daß die in Tabelle IV mit K_4 berechneten Werte für $[AlCl_4^-]$ bei kleinen Molalitäten erheblich größer sind (etwa um einen

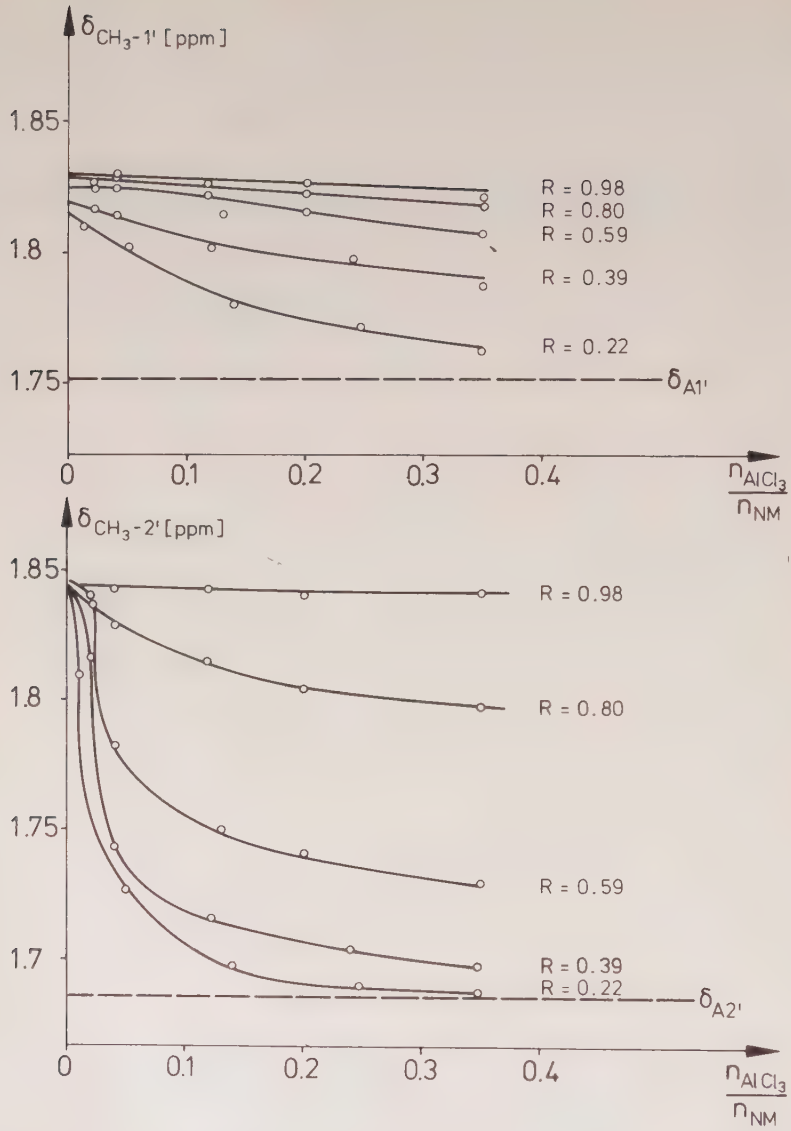


Abb. 4: Die chemische Verschiebung von CH_3-1' und CH_3-2' als Funktion des Verhältnisses von Molen $AlCl_3$ zu Molen NM bei verschiedenen R-Werten

Tabelle IV

R	M_o	$[AlCl_4^-]$ [Mol/kg]	K_3	K_3/K_4	K_5 [Mol/kg]
0,218	5,65	0,513	1,05	0,070	10,7
0,218	2,24	0,329	1,74	0,116	20,1
0,218	0,79	0,254	1,59	0,106	--
0,389	5,65	0,935	1,20	0,081	19,1
0,389	2,08	0,534	1,33	0,089	12,9
0,389	0,74	0,291	0,95	0,064	15,2
0,591	5,65	0,921	1,83	0,122	17,5
0,591	2,16	0,529	1,41	0,094	18,5
0,591	0,74	0,261	0,77	0,051	17,2
Mittelwerte			1,31 ± 0,3	0,088 ± 0,024	16,4 ± 3

Faktor 2), als der mit Hilfe der Elektroneutralität abgeschätzte Wert

$$[AlCl_4^-] = 2[AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}] + [AlCl_2D_2^+] + [AlClD_2ClAlCl_3NM^+] + [AlCl_2NM_2^+] \quad (16)$$

Das liegt daran, daß bei der Berechnung von K_4 bei M_o = 3,5 Mol/kg keine Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden konnten, d.h., daß die wahre Gleichgewichtskonstante K_4 erheblich größer ist als 15,2, wenn man als Aktivitätskoeffizient für das ungeladene $AlCl_3D$ einen Wert nahe 1,0 annimmt. K_4 ohne Berücksichtigung der Aktivitätskorrekturen müßte also mit zunehmender Verdünnung kleiner werden; da aber mit einem konstanten Wert von 15,2 gerechnet wurde, wird dieser Effekt in die berechnete Größe $[AlCl_4^-]$ gesteckt. Eine Abschätzung mit Hilfe von Gl. (16)

ergibt:

$$f_{AlCl_2D_2^+} \cdot f_{AlCl_4^-} = \frac{1}{2}$$

$$\sqrt{f_{\pm}^2} \approx 0{,}7$$

für eine 3,5-molale Lösung, was ein vernünftiger Wert ist.

Die Zuordnung der Spezies $AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$ zu den Linien CH_3-3,3' im ^{1}H-Spektrum liegt nahe wegen des vergrößerten Abstandes der Methylresonanzen (s.S. 24). Daß dieser Abstand mit R fast konstant bleibt bis zum Verschwinden dieser Spezies, liegt an der im Verhältnis zu den Binuklearkomplexen des $AlCl_3D$ und des $AlCl_2D_2^+$ größeren Stabilitätskonstanten (s.S. 31). Die Annahme von $AlCl_2DNM^+$ oder $AlClD_2NM^{2+}$ als Zuordnung für CH_3-3 führte zu großen Abweichungen der berechneten Gleichgewichtskonstanten.

Aus Tabelle III entnimmt man für die Gleichgewichtskonstante

$$K_5 = \frac{[AlCl_3D]^3[AlCl_3NM]}{[AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}][AlCl_4^-]^2} \qquad (17)$$

einen Wert von $14{,}2 \pm 2{,}6$ und aus Tabelle IV einen Wert von $16{,}4 \pm 3$. Die Konstanz von K_5 bei den einzelnen R-Werten und Konzentrationen ist in Anbetracht der Meßgenauigkeit und der Tatsache, daß der Zähler von Gl. (17) insgesamt von 4. Potenz ist, befriedigend.

$[AlCl_3NM]$ wurde berechnet nach:

$$[AlCl_3NM] = (1-R)\,M_o - [AlClDClAlCl_3NM^+]$$

$$- [AlCl_2DClAlCl_3NM] - [AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}]^*$$

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von

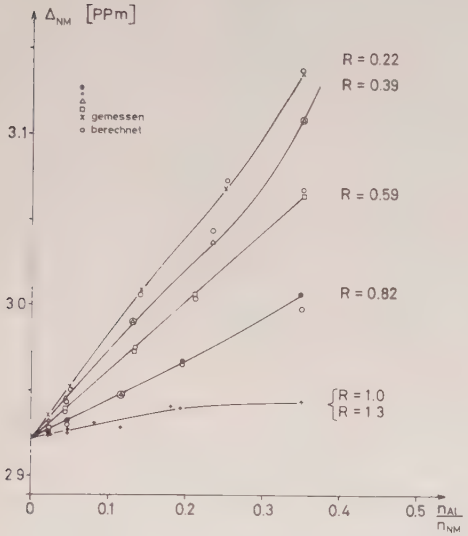


Abb. 5

Vergleich der gemessenen und berechneten chemischen Verschiebung von NM als Funktion des Verhältnisses von Molen $AlCl_3$ zu Molen NM bei verschiedenen R-Werten

NM von der Konzentration bei verschiedenen R-Werten. Bei $R \geq 1{,}0$ ist kein koordiniertes NM mehr vorhanden; die dann noch zu beobachtende geringfügige Verschiebung zu tieferem Feld mit zunehmender Konzentration muß durch Solvatation in der 2. Koordinationshülle verursacht werden. Wenn man eine modifizierte Form

---

* Bei der Berechnung von $[AlCl_3NM]$ wie auch bei allen in dieser Arbeit folgenden Überlegungen mußte berücksichtigt werden, daß offensichtlich eine Verunreinigung der Lösungen entsprechend $R \approx 0{,}05$ vorlag. Diese kann von restlichen Spuren von Wasser oder Zersetzungsprodukten des NM mit $AlCl_3$ herrühren (Reduktion des NM zu Aminen und Oxydation des Cl^- zu Chlor!).

von Gl. (4)

$$\Delta_{NM} = (\delta_2 - \delta_o)(1 - R)\,\frac{n_{Al}}{n_{NM}} + \delta_o$$

zur Beschreibung der Kurven von Abb. 5 benutzt, - in dieser Gleichung ist berücksichtigt worden, daß jedes DMF ein NM verdrängt - zeigt sich, daß sowohl mit $\delta_2 - \delta_o = 0{,}575$ ppm als auch mit irgendeinem anderen konstanten Wert für $(\delta_2 - \delta_o)$ berechnete Werte Δ_{NM} nicht an die gemessenen Kurven angepaßt werden können.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß NM in Binuklearkomplexen eine andere chemische Verschiebung δ_1 besitzt als δ_2 in $AlCl_3NM$ oder $AlCl_2NM_2^+$. Damit kann man folgende Beziehung für Δ_{NM} hinschreiben:

$$\Delta_{NM} = \delta_o \frac{[NM]}{c_{NM}} + \delta_2 \frac{[AlCl_3NM]}{c_{NM}} + \delta_1 \left(\frac{[AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}] + [AlCl_2DC\ AlCl_3NM] + [AlClDClAlCl_3NM^+]}{c_{NM}} \right) \qquad (18)$$

c_{NM} ist in dieser Gleichung die Gesamtkonzentration von NM, während [NM] die des freien NM ist. In dieser Gleichung sind δ_o und δ_2 aus den Messungen bei R = 0 (s.S. 19 und 20) zu entnehmen. Die einzelnen Konzentrationen können entsprechend wie auf S. 28 und S. 35 berechnet werden.

Mit dem gemessenen Δ_{NM} kann also δ_1 berechnet werden (s. Tabelle V). Es ergibt sich ein Mittelwert

$$\delta_1 = (4{,}207 \pm 0{,}044) \text{ ppm} .$$

Tabelle V

R	M_o [Mol/kg]	δ_1 [ppm]
0,218	5,65	4,182
0,218	4,03	3,978
0,218	2,24	4,381
0,389	5,65	4,194
0,389	3,81	3,988
0,389	2,08	4,135
0,591	5,65	4,155
0,591	3,44	4,315
0,591	2,16	4,222
0,815	5,65	4,501
0,815	3,2	4,276
0,815	1,88	4,147

Im Vergleich dazu war δ_2 = 3,497 ppm, d.h., in Binuklearkomplexen wird NM um 0,710 ppm zu tieferen Feldern gegenüber dem in $AlCl_3NM$ oder $AlCl_2NM_2^+$ verschoben.

Diese Tatsache steht mit der aus S. 24 angenommenen Assoziation des zweiten NM-Sauerstoffs mit dem durch die Bindung an Al zusätzlich positivierten Stickstoffatom des DMF in Bimolekularkomplexen in Einklang. Wie Abb. 5 zeigt, stimmen die mit δ_o, δ_2 und dem Mittelwert δ_1 berechneten Werte Δ_{NM} gut mit den gemessenen überein.

Auch mit den in ^{27}Al-Spektren gefundenen Effekten (s.S. 17 und 21) lassen sich die Ergebnisse aus den Protonenspektren plausibel korrelieren. Dazu muß angenommen werden, daß alle Al-Atome in Binuklearkomplexen etwa die gleiche, für eine Cl-Brükke charakteristische, chemische Verschiebung und eine relativ

geringe Halbwertsbreite von etwa 400 Hz besitzen. Das "freie" $AlCl_3NM$ bzw. $AlCl_2NM_2^+$ muß hingegen eine sehr breite Al-Linie haben. (Mit sinkender Temperatur nimmt bei R = 0 die Konzentration der "freien" Komplexe zugunsten der Binuklearkomplexe ab, und die Linie wird deshalb schmaler; s.S. 17.)

Da $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ sehr schmale Linien mit beträchtlich unterschiedlicher chemischer Verschiebung besitzen, aber bis R = 0,8 immer nur eine Al-Resonanzlinie (bei 273 °K und 301 °K) zu beobachten ist, müssen diese sehr schnell mit den entsprechenden Binuklearkomplexen austauschen, d.h., es können folgende schnelle Assoziationsreaktionen formuliert werden:

$$AlCl_3NM + AlCl_3NM \rightleftharpoons AlCl_2NMClAlCl_3NM \qquad (I)$$

$$AlCl_3NM + AlCl_2NM_2^+ \rightleftharpoons AlCl_2NMClAlCl_2NM_2^+ \qquad (II)$$

$$AlCl_3NM + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlCl_3ClAlCl_3NM^- \qquad (III)$$

$$AlCl_2NM_2^+ + AlCl_4^- \rightleftharpoons AlCl_3ClAlCl_2NM_2 \qquad (IV)$$

$$AlCl_3NM + AlCl_3D \rightleftharpoons AlCl_2DClAlCl_3NM \qquad (V)$$

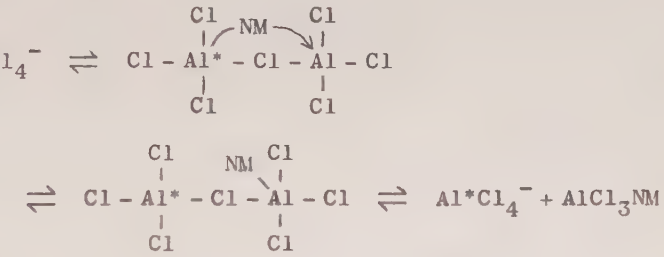
$$AlCl_3NM + AlCl_2D_2^+ \rightleftharpoons AlClD_2ClAlCl_3NM^+ \qquad (VI)$$

$$AlCl_3NM + AlClD_3 \rightleftharpoons AlD_3ClAlCl_3NM^{2+} \qquad (VII)$$

Für (V) bis (VII) existieren die entsprechenden Gleichgewichte mit $AlCl_2NM_2^+$.

Wenn $[AlCl_3NM]$ kleiner wird mit wachsendem R, wird der Austausch für $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$, $AlCl_2D_2^+$ und $AlClD_3^{2+}$ langsamer, und die breite Linie im ^{27}Al-Spektrum spaltet in die verbreiterten getrennten Linien für $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ auf (Abb. A 5a).

Bei R = 1,0 schließlich ($[AlCl_3NM]$ = 0) besitzen Al-1,2,3 ihre natürlichen schmalen Linienbreiten. Weil der Austausch von $AlCl_4^-$ gemäß Reaktion (III) und (IV) wahrscheinlich der schnellste ist wegen der relativ kleinen Stabilität der Binuklearkomplexe von $AlCl_4^-$ (s.S. 31), fallen bei R = 0,8 und R = 0,9 die Resonanzen aller Binuklearkomplexe einschließlich $AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$ in der verbreiterten Linie Al-1 zusammen. Hierbei ist vorausgesetzt, daß entweder die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen $AlCl_4^-$ und den Binuklearkomplexen sehr gering ist oder folgender Mechanismus für Reaktion (III) vorliegt:



Dieser Mechanismus, der sich entsprechend auch für die sechs übrigen Assoziationsgleichgewichte formulieren läßt, ist plausibel, weil sich durch den Übergang der Viererkoordination von Al* zur Fünferkoordination die Bindung des NM an Al* gelockert hat und es damit beweglicher wird. In einer konzertierten Reaktion kann dann der Zerfall des Binuklearkomplexes in die beiden Ausgangsverbindungen stattfinden, in denen Al* und Al ihre chemische Umgebung ausgetauscht haben.

4. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $0,9 < R \leq 1,5$

Die Messungen bei $0,9 < R < 1,5$ wurden im allgemeinen bei Temperaturen von T = 273 °K und T = 301 °K ausgeführt.

In den Protonenspektren (Abb. A 3a-c) können in diesem Bereich sechs verschiedene Spezies unterschieden werden, während in den ^{27}Al-Spektren (Abb. A 5a-b) vier Linien beobachtet werden. Die relativen Intensitäten der Linien in den ^{1}H-Spektren bei 273 °K und 301 °K zeigt die Abb. B 4a-b, die entsprechenden Intensitäten der ^{27}Al-Linien finden sich in Abb. B 6a-b. Bei der Interpretation der gefundenen Spektren geht man am besten von R = 1,5 aus. Die molale Leitfähigkeit (Abb. B 1) weist in diesem Punkt bei allen gemessenen Konzentrationen ein Maximum auf und ist hier etwa 2,5-mal so groß wie bei R = 0,8 (M_o = 0,233 Mol/kg), d.h., es liegt eine hohe Ionenkonzentration vor. Da Chloridionen nicht in der Lösung zu finden sind, wie die chemische Verschiebung der Formylprotonen zeigt (Abb. B 7), muß die elektrische Ladung der vorliegenden Komplexe sehr viel größer sein als bei R-Werten unter 0,9. Das Protonenspektrum bei R = 1,5 zeigt eine Linie (CH-2) für das Formylproton und die beiden Linien CH_3-6,6' für die Methylprotonen.

Das ^{27}Al-Spektrum besteht aus zwei sehr scharfen Linien im Abstand von 105,6 ± 0,2 ppm. Die Linie Al-1 besitzt eine für tetraedrisch und Al-4 eine für oktaedrisch koordiniertes Aluminium charakteristische Verschiebung. Die Halbwertsbreiten von

$$\Delta\nu_{1/2}\,(\text{Al-1}) = (3,0 \pm 0,2)\ \text{Hz}$$

und

$$\Delta\nu_{1/2}\,(\text{Al-4}) = (5,6 \pm 0,2)\ \text{Hz}$$

sind um eine Größenordnung kleiner als alle Linienbreiten, über die bisher in der Literatur berichtet wurde. In beiden Spezies muß Aluminium also in außerordentlich symmetrischer Umgebung vorliegen.

Das Verhältnis der Intensitäten x_{Al-1}/x_{Al-4} ist $3,0 \pm 0,15$. Sowohl die ^{1}H- als auch die ^{27}Al-Spektren zeigen keine merkliche Änderung der Linienbreiten oder chemischen Verschiebungen in dem großen Temperaturbereich zwischen 250 °K und 350 °K. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß die Löslichkeit von $AlCl_3$ in DMF-NM bei R = 1,50 ein absolutes Minimum besitzt, ist die Annahme sicher richtig, daß nur eine in Ionen gespaltene Verbindung von außerordentlicher Stabilität in der Lösung vorliegt. Mit der Koordinationszahl 1,5 und dem Verhältnis von tetraedrischer zu oktaedrischer Koordination von 3:1 kommt dafür nur $3\,AlCl_4^-$ + AlD_6^{3+} in Frage; beide sind Komplexe von hoher Symmetrie.

Die Linienbreiten und die chemischen Verschiebungen von Al-1 und Al-4 ändern sich im Bereich $1,0 < R < 1,5$ nicht, so daß man davon ausgehen kann, daß die Zuordnung Al-1 $\longrightarrow$ $AlCl_4^-$ und Al-4 $\longrightarrow$ AlD_6^{3+} für das ganze Gebiet gültig ist.

Auch die beiden weiteren Al-Resonanzen Al-2 und Al-3 sind LORENTZförmig mit von Temperatur und R-Wert unabhängiger Linienbreite und chemischer Verschiebung:

$$\Delta\nu_{1/2}\,(Al\text{-}2) = (29 \pm 1)\,Hz \quad ; \quad \delta_{Al-2} = (97,1 \pm 0,2)\,ppm$$

$$\Delta\nu_{1/2}\,(Al\text{-}3) = (63 \pm 2)\,Hz \quad ; \quad \delta_{Al-3} = (83,0 \pm 0,2)\,ppm$$

Die chemische Verschiebung $\delta_{Al-2,3}$ bezieht sich auf die "okta-

edrische" Linie Al-4. Al-2 und Al-3 müssen also ebenfalls jeweils nur einer tetraedrischen Verbindung zugeordnet werden. Dafür kommen in Frage: $AlCl_3D$, $AlCl_2D_2^+$, $AlClD_3^{2+}$ und AlD_4^{3+}. (NM ist bei $R \geq 1$ nicht mehr in der ersten Koordinationshülle zu finden, wie dessen chemische Verschiebung in Abb. B 2 beweist.) Wenn man die betreffenden Gleichgewichtskonstanten berechnet, zeigt sich, daß diese die Form

$$K = \frac{(x_{Al-2})^2}{(x_{Al-1})(x_{Al-3})}$$

haben müssen. Damit kommen nur die folgenden beiden Zuordnungen in Frage:

1)
$$Al\text{-}1 \rightarrow AlCl_4^-$$
$$Al\text{-}2 \rightarrow AlCl_3D$$
$$Al\text{-}3 \rightarrow AlCl_2D_2^+$$

oder

2)
$$Al\text{-}1 \rightarrow AlCl_4^-$$
$$Al\text{-}2 \rightarrow AlCl_2D_2^+$$
$$Al\text{-}3 \rightarrow AlD_4^{3+}$$

Die Zuordnung 2) scheidet wegen der mit ihr verbundenen hohen Ladung der Teilchen aus, die nicht mit den Leitfähigkeitsmessungen bei $R = 1{,}0$ zu vereinbaren ist. Außerdem lassen sich damit die ^{27}Al-Linien nicht mit den ^1H-Messungen korrelieren, insbesondere nicht das Verhältnis x_{Al-4}/x_{Al-2} mit $x_{CH_3\text{-}6}/x_{CH_3\text{-}1}$ (s.u.). Es existiert also das folgende Disproportionierungsgleichgewicht:

$$2\,AlCl_3D \rightleftharpoons AlCl_4^- + AlCl_2D_2^+$$

Tabelle VI

R	K_4 ($T = 301^oK$)	K_4 ($T = 273^oK$)
0,9	15,3	12,8
1,0	15,8	9,1
1,1	11,0	7,4
1,2	11,4	8,7
1,3	16,4	8,5
Mittelwert	$14,0 \pm 2,0$	$9,30 \pm 1,5$

Tabelle VI zeigt die aus den ^{27}Al-KMR-Messungen berechneten Gleichgewichtskonstanten

$$K_4 = \frac{[AlCl_3D]^2}{[AlCl_2D_2^+][AlCl_4^-]}$$

Man findet einen Wert von $13,98 \pm 2$ für $T = 301\ ^oK$ und $9,30 \pm 1,5$ für $T = 273\ ^oK$. Der Fehler von 15 % ist mit der Meßgenauigkeit vereinbar.

SCHNEIDER und CLAUSEN [19] fanden in einer Lösung von $AlCl_3$ in einem Gemisch von Acetonitril (AN) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) 15,0 und 30,9 ppm oberhalb der $AlCl_4^-$-Linie zwei durch Spin-Spin-Kopplung mit dem Phosphor des HMPT zu einem Dublett bzw. Triplett aufgespaltene Linien. Diese mußten den Verbindungen $AlCl_3$(HMPT) und $AlCl_2(HMPT)_2^+$ zugeordnet werden. Er berechnete die Gleichgewichtskonstante zu $8,3 \pm 1,0$ (bei $T = 298\ ^oK$). Die obigen Ergebnisse werden damit noch weiter bekräftigt.

Bei einem Vergleich des Verlaufs der relativen Intensitäten $x_{CH_3\text{-}i}$ aus ^1H-Messungen mit $x_{Al\text{-}i}$ aus ^{27}Al-Messungen als

Funktion von R (Abb. B 6a,b und B 5a,b) lassen sich folgende Zuordnungen leicht treffen:

$$CH_3\text{-}1,1' \longleftrightarrow Al\text{-}2 \longleftrightarrow AlCl_3D$$

$$CH_3\text{-}2,2' \longleftrightarrow Al\text{-}3 \longleftrightarrow AlCl_2D_2^+$$

$$CH_3\text{-}6,6' \longleftrightarrow Al\text{-}4 \longleftrightarrow AlD_6^{3+}$$

Schon in Kapitel IV,2 war gefunden worden:

$$CH_3\text{-}3,3' \longleftrightarrow AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$$

Diese Spezies war in den ^{27}Al-Spektren unter der verbreiterten Linie Al-1 zu finden.

Für CH_3-4,4' und CH_3-5,5' findet sich kein Pendant im ^{27}Al-Spektrum. Die Anzahl der Spezies, die als Zuordnung zu CH_3-5,5' in Frage kommen, läßt sich durch eine einfache Überlegung stark begrenzen. Falls das Aluminium in dieser Verbindung tetraedrisch koordiniert ist, läßt sich dafür die allgemeine Gleichgewichtskonstante aufstellen:

$$K = \frac{[AlCl_3D]^{(4-n)}}{[AlCl_4^-]^{(3-n)}[AlCl_nD_{4-n}^{(3-n)+}]} \quad ; \quad (n = 0,1,2)$$

Da $[AlCl_3D]$ bei $1 \leq R \leq 1,5$ aber stetig abnimmt, während $[AlCl_4^-]$ stetig wächst, müßte $[AlCl_nD_{4-n}^{(3-n)+}]$ von R = 0 bis R = 1,5 stetig kleiner werden. In Wirklichkeit weist $x_{CH_3\text{-}5,5'}$ bei R = 1,2 ein Maximum auf, um dann zu beiden Seiten bei R = 0,9 und R = 1,5 zu verschwinden. Ein tetraedrischer Komplex kommt also nicht in Frage.

Falls CH_3-5,5' dagegen oktaedrisch von der allgemeinen

Formel $AlCl_nD_{6-n}^{(3-n)+}$ ist, gilt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[AlD_6^{3+}][AlCl_4^-]^n}{[AlCl_nD_{6-n}^{(3-n)+}][AlCl_3D]^n} \quad ; \quad (n = 0,1,2,3)$$

Während $[AlD_6^{3+}]$ und $[AlCl_4^-]$ mit R stetig wachsen, wird $[AlCl_3D]$ stetig kleiner, also müßte $[AlCl_nD_{6-n}^{(3-n)+}]$ stetig größer werden, um schließlich bei R = 1,5 seinen Maximalwert zu erreichen. Auch diese Annahme steht also im Widerspruch zum Experiment.

Der Verlauf von $x_{CH_3-5,5'}$ kann nur mit einer Koordinationszahl von 5 erklärt werden, wie sie AlD_5^{3+}, $AlClD_4^{2+}$ und $AlCl_2D_3^+$ besitzen (Komplexe mit mehr Chlor sind wegen der Größe des Cl^--Ions räumlich nicht möglich). Für diese Verbindungen kann man folgende Gleichgewichtskonstanten aufstellen:

$$K_6 = \frac{[AlD_6^{3+}][AlCl_3D]^2}{[AlCl_4^-][AlClD_4^{2+}]^2} \qquad (18a)$$

$$K_6' = \frac{[AlD_6^{3+}][AlCl_3D]^4}{[AlD_5^{3+}][AlCl_4^-]^3} \qquad (18b)$$

$$K_6'' = \frac{[AlD_6^{3+}][AlCl_4^-]}{[AlCl_2D_3^+]} \qquad (18c)$$

Wie man sieht, erfüllen nur die Gln (18a) und (18b) die Bedingung, daß $[AlCl_nD_{5-n}^{(3-n)+}]$ verschwindet, wenn $[AlD_6^{3+}]$ oder $[AlCl_3D]$ gegen Null gehen. Denkbar ist ferner, daß CH_3-5,5' einem Binuklearkomplex mit einer oder zwei Cl-Brücken zugeordnet werden muß, bei dem beide Al-Atome oktaedrisch solvatisiert sind.

Aus den entsprechenden Überlegungen, wie oben, ergibt sich (unter der Voraussetzung, daß der Komplex symmetrisch bezüglich der Chlorbrücken ist), daß die Spezies $D_5AlClAlD_5^{5+}$ und $D_4AlCl_2AlD_4^{4+}$, das Dimere des $AlClD_4^{2+}$, möglich sind.

Die Linie CH_3-4,4' hat (Abb. B 5a) bei R = 1,0 ihre maximale Größe erreicht und ist unter R = 0,7 und über R = 1,15 nicht mehr zu beobachten.

Die elektrische Leitfähigkeit nimmt von $R \cong 0,8$ bis R = 1,5 stark zu (s.S. 40). Der Abstand der beiden Methyllinien hat den "normalen" Wert von 0,177 ppm. Die chemischen Verschiebungen betragen $\Delta_{CH_3\text{-}4}$ = 1,889 ppm und $\Delta_{CH_3\text{-}4'}$ = 1,711 ppm und liegen damit näher bei denen für die tetraedrischen Komplexe $AlDl_3D$, $AlCl_2D_2^+$ und $AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$ als beim AlD_6^{3+}. Da außerdem das Maximum von $x_{CH_3\text{-}4}$ unter R = 1,0 liegt, ist zu erwarten, daß es sich bei dieser Spezies um AlD_4^{3+} oder $AlClD_3^{2+}$ handelt. Es wäre zu erwarten, daß AlD_4^{3+} als sehr symmetrische Verbindung im ^{27}Al-Spektrum eine schmale Linie ergäbe. Dagegen spricht die Tatsache, daß keine Resonanz zu beobachten war, die dieser Spezies zugeordnet werden könnte. Man kann sich aber leicht vorstellen, daß AlD_4^{3+} in schneller Reaktion Assoziate der Form

$$AlD_4^{3+} + AlCl_3D \rightleftharpoons D_4AlClAlCl_2D^{3+}$$

bildet, die die Symmetrie zerstören und damit erklären, daß diese Spezies in den Spektren nicht zu sehen ist. Alle folgenden Rechnungen wurden mit jeder der möglichen Kombinationen der Interpretation von CH_3-4 und CH_3-5 ausgeführt. Hier soll jedoch nur die Kombination $AlClD_4^{2+}$ und $AlClD_3^{2+}$ behandelt werden,

die sich als die Richtige erweist. Alle Konzentrationen sind jeweils auf c_{AlCl_3} = 1 Mol/1000 g Lösung normiert.

Mit Hilfe der getroffenen Zuordnungen zu den CH_3-Linien lassen sich aus Abb. B 5a die relativen Konzentrationen der einzelnen Spezies bis auf $AlCl_4^-$ berechnen. Da die Elektroneutralitätsbedingung gelten muß, läßt sich jedoch auch $x_{AlCl_4^-}$ ermitteln:

$$x_{AlCl_4^-} = \frac{x_{CH_3\text{-}2}}{2} + 2\frac{x_{CH_3\text{-}3}}{3} + 2\frac{x_{CH_3\text{-}4}}{3} + 2\frac{x_{CH_3\text{-}5}}{4} + 3\frac{x_{CH_3\text{-}6}}{6}$$

Wenn nur die Spezies Al-1 bis Al-4 vorlägen, müßte mit der Elektroneutralitätsbedingung bei Abb. B 6 gelten:

$$x_{Al\text{-}1} = x_{Al\text{-}3} + 3\,x_{Al\text{-}4}$$

$$x_{AlCl_4^-} = x_{AlCl_2D_2^+} + 3\,x_{AlD_6^{3+}}$$

Tatsächlich findet man jedoch ein in Abhängigkeit von R mehr oder weniger großes Defizit von positiver Ladung ΔQ (s. Tab. VII).

Tabelle VII

R	ΔQ (T = 301°K)	ΔQ (T = 273°K)
0,9	0,026	0,208
1,0	0,145	0,317
1,1	0,175	0,38
1,2	0,165	0,318
1,3	0,115	0,23
1,4	0,095	0,115
1,5	0,0	0,0

Man muß also die Annahme machen, daß diese Ladung in den Verbindungen steckt, die CH_3-4 und CH_3-5 entsprechen, d.h., daß $AlClD_3^{2+}$ und $AlClD_4^{2+}$ wegen ihrer zu großen Halbwertsbreite im ^{27}Al-Spektrum nicht zu sehen sind, was in Anbetracht der geringen Symmetrie dieser Spezies durchaus verständlich wäre. Damit könnte deren relative Konzentration

$$x_{AlClD_3}^{2+} + x_{AlClD_4}^{2+} = \frac{\Delta Q}{c_{AlCl_3}} \frac{1}{2}$$

berechnet werden. Tabelle VIII zeigt diese Werte neben den aus den Protonenspektren ermittelten Molenbrüchen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der aus ^1H-Messungen ermittelten Werte mit den aus ^{27}Al-Messungen berechneten in Anbetracht der Meßgenauigkeit hervorragend. Die Abweichungen liegen im allgemeinen bei 1 Mol % und sind nirgends größer als 3 Mol %.

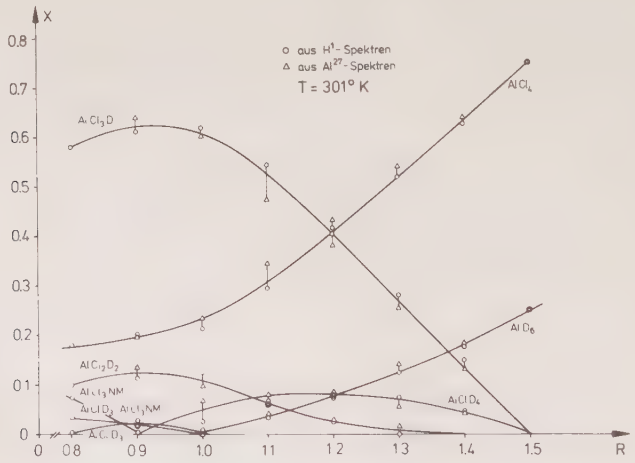


Abb. 6a: Vergleich der aus ^1H- mit den aus ^{27}Al-Spektren berechneten Molenbrüche der einzelnen Spezies zwischen R = 0,8 und R = 1,5 bei einer Temperatur von 301 °K

Tabelle VIII

bei T = 301 °K

R	$[x_{AlClD_3}^{2+} + x_{AlClD_4}^{2+}]$	
	aus ^{1}H-KMR	aus ^{27}Al-KMR
0,9	0,027	0,014
1,0	0,034	0,068
1,1	0,068	0,080
1,2	0,077	0,077
1,3	0,074	0,055
1,4	0,048	0,044
1,5	0	0

bei T = 273 °K

0,9	0,078	0,092
1,0	0,114	0,134
1,1	0,149	0,148
1,2	0,131	0,130
1,3	0,103	0,100
1,4	0,048	0,055
1,5	0	0

Abb. 6a zeigt die bei einer Temperatur von T = 301 °K jeweils aus den ^{1}H-Spektren bzw. ^{27}Al-Spektren berechneten Molenbrüche sämtlicher angenommener Verbindungen. Das Verhältnis von $x_{AlClD_3}^{2+}/x_{AlClD_4}^{2+}$ aus den Protonenspektren wurde dabei auch bei der Berechnung aus den Al-Spektren benutzt, da es aus diesen nicht zu erhalten ist. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der entsprechenden Werte gut, d.h. bis auf einen R-Wert (R = 1,0) sind die Abweichungen nirgends größer als 2 Mol %. Auch wenn man die anderen, oben genannten, möglichen Verbindungen für CH_3-4 und CH_3-5 benutzt, sind die Abweichungen noch

innerhalb der Meßgenauigkeit. Tabelle IX zeigt die berechneten Gleichgewichtskonstanten.

Tabelle IX

K_i aus ^{1}H-Messungen (T = 301 °K)

R	R_{ber}	K_4	K_6	K_7
0,8	0,85	18,9	$2,0 \cdot 10^3$	--
0,9	0,95	16,5	$2,1 \cdot 10^2$	--
1,0	1,03	14,4	$5,8 \cdot 10^2$	--
1,1	1,13	16,2	--	7,0
1,2	1,22	17,1	--	5,4
1,3	1,32	--	--	3,5
1,4	1,40	--	--	2,8
Mittelwerte		16,6 ± 1,5	$9,4 \cdot 10^2 \pm 5 \cdot 10^2$	4,6 ± 1,5

K_i aus ^{27}Al-Messungen (T = 273 °K)

0,9	0,95	15,3	--	--
1,0	1,07	15,8	--	--
1,1	1,12	10,9	--	4,2
1,2	1,25	11,5	--	4,8
1,3	1,33	16,1	--	5,6
1,4	1,41	--	--	2,5
Mittelwerte		13,9 ± 2		4,3 ± 1

$$K_4 = \frac{[AlCl_3D]^2}{[AlCl_2D_2^+][AlCl_4^-]} \qquad (3)$$

$$K_6 = \frac{[AlCl_3D]^3}{[AlClD_3^{2+}][AlCl_4^-]^2} \qquad (19)$$

$$K_7 = \frac{[AlCl_3D]^2[AlD_6^{3+}]}{[AlClD_4^{2+}]^2[AlCl_4^-]} \qquad (20)$$

Die Fehler aller berechneten Gleichgewichtskonstanten können als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend betrachtet werden. Es kann aus dieser Messung nicht entschieden werden, ob die Annahme einer Spezies $AlClD_3^{2+}$ richtig ist, oder ob statt dessen besser AlD_4^{3+} gewählt werden muß, da die Molenbrüche dieser Spezies sehr klein sind, der Fehler bei der Berechnung von K_7 demzufolge sehr groß ist, zumal die 3. bzw. 4. Potenz einer Konzentration darin vorkommt. Ausgeschlossen werden können jedoch sicher die Zuordnungen

$$CH_3\text{-}5,5' \rightarrow AlD_5^{3+}$$

und

$$CH_3\text{-}5,5' \rightarrow D_5AlClAlD_5^{5+} ,$$

da die Schwankungen bei der Berechnung der betreffenden Gleichgewichtskonstanten größer sind als die Meßfehler erklären.

Die Zuordnung $CH_3\text{-}5,5' \longleftrightarrow D_4AlCl_2AlD_4^{4+}$ kann nicht mit absoluter Sicherheit eliminiert werden; immerhin ist hierbei aber der relative Fehler des Mittelwertes etwa doppelt so groß wie bei $CH_3\text{-}5,5' \longleftrightarrow AlClD_4^{2+}$, so daß letztere Interpretation mit größerer Wahrscheinlichkeit richtig ist.

Gegen die Existenz der Binuklearkomplexe $D_5AlClAlD_5^{5+}$ und $D_4AlCl_2AlD_4^{4+}$ spricht auch deren hohe Ladung, die sich in einer starken elektrostatischen Abstoßung der beiden Al-Atome äußern müßte. Viel wahrscheinlicher dagegen erscheint die Bildung von Binuklearkomplexen von $AlClD_4^{2+}$ mit $AlCl_3D$ oder $AlCl_4^-$.

Wenn man mit den gleichen Interpretationen wie oben die bei T = 273 °K gemessenen Spektren auswertet, zeigt sich, daß x_{AlCl_3D} aus den ^{1}H-Spektren um einen Betrag, der größer ist als der mögliche Meßfehler (der ca. ± 2,5 Mol % beträgt), von den aus den ^{27}Al-Messungen berechneten Werten abweicht (s. Tab. X). Auch die Gleichgewichtskonstanten weisen einen Gang mit R auf.

Tabelle X

aus ^{1}H-Messungen (T = 273 °K)

R	x_{AlCl_3D}	K_7
0,9	0,469	--
1,0	0,497	--
1,1	0,426	0,41
1,2	0,323	0,77
1,3	0,207	0,83
1,4	0,071	0,43

aus ^{27}Al-Messungen (T = 273 °K)

0,9	0,49	--
1,0	0,462	--
1,1	0,361	0,39
1,2	0,278	0,58
1,3	0,188	0,69
1,4	0,094	0,81

Es wurde deshalb ein weiteres Gleichgewicht

$$AlClD_4^{2+} + AlCl_3D \rightleftharpoons AlCl_2DClAlClD_4^{2+} \qquad (21)$$

angenommen. Diese Reaktion sollte recht langsam sein, so daß verständlich erscheint, daß der gesamte, sehr unsymmetrische Komplex $AlCl_2DClAlClD_4^{2+}$ im ^{27}Al-Spektrum nicht zu sehen ist.

Plausibel ist auch, daß dieser Effekt erst bei tieferen Temperaturen auftritt.

Aus den Differenzen von x_{AlCl_3D} von ^1H- und ^{27}Al-Resonanz wurde der Mittelwert der Gleichgewichtskonstanten

$$K_8 = \frac{[AlCl_3D][AlClD_4^{2+}]}{[AlCl_2DClAlClD_4^{2+}]} = 1{,}6 \text{ Mol/kg}$$

berechnet, indem diese Differenz dem Molenbruch des Komplexes $AlCl_2DClAlClD_4^{2+}$ zugeschrieben wurde.

Mit diesem K_8 läßt sich der Verlauf der relativen Konzentrationen bei T = 273 °K (s. Abb. 6b) berechnen.

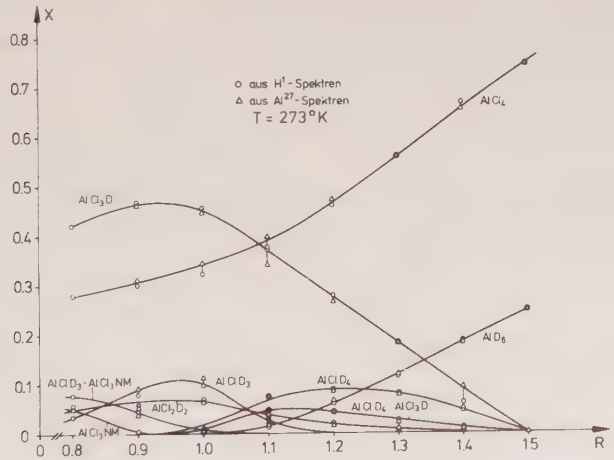


Abb. 6b: Vergleich der aus ^1H- mit den aus ^{27}Al-Spektren berechneten Molenbrüche der einzelnen Spezies zwischen R = 0,8 und R = 1,5 bei einer Temperatur von 273 °K

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der Werte aus ^{27}Al- und ^1H-Spektren sehr gut.

Tabelle XI

K_i aus ^1H-Messungen (T = 273 °K)

R	R_{ber}	K_4	K_6	K_7	K_8
0,8	0,86	11,4	--	--	--
0,9	0,95	12,9	14,7	--	--
1,0	0,99	9,5	9,5	0,88	1,43
1,1	1,03	11,2	14,8	1,27	1,77
1,2	1,24	8,5	--	1,10	1,71
1,3	1,33	9,9	--	0,47	1,66
1,4	1,4	--	--	--	--
Mittelwerte		10,6 ± 1,5	13,0 ± 2,5	1,08 ± 0,15	1,64 ± 0,1

K_i aus ^{27}Al-Messungen (T = 273 °K)

0,9	0,96	12,8	10,9	--	--
1,0	1,02	9,1	6,5	0,97	1,59
1,1	1,15	7,4	9,8	1,24	1,61
1,2	1,26	8,7	--	1,18	1,69
1,3	1,32	8,4	--	1,04	1,63
1,4	1,42	--	--	--	--
Mittelwerte		9,3 ± 1,5	9,1 ± 2,5	1,11 ± 0,15	1,61 ± 0,1

Tabelle XI gibt die berechneten Gleichgewichtskonstanten an. Damit lassen sich mit Tabelle IX und XI die Reaktionsenthalpien abschätzen. Diese Werte erheben natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit, da die Gleichgewichtskonstanten nur für zwei Temperaturen bestimmt wurden:

$$\Delta H_4 = 2,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_6 = 31,9 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_7 = 8,2 \text{ kcal/Mol}$$

Die Indices sind die gleichen wie bei den Gleichgewichtskonstanten (s.o.).

In Tabelle IX und XI sind noch die Werte R_{ber} angegeben. Das sind die nach

$$R_{ber} = \frac{\sum_{n,m} m[AlCl_nD_m]}{c_{AlCl_3}}$$

berechneten R-Werte. Diese sind im allgemeinen um 0,05 größer als die tatsächlichen R. Als Begründung hierfür siehe die Fußnote auf S. 35.

5. Das System $AlCl_3$-NM-DMF im Bereich $1,5 < R < 5,5$

Der Bereich $1,5 < R < 5,5$ ist dadurch charakterisiert, daß mit wachsendem R das tetraedrisch koordinierte Aluminium ($AlCl_4^-$) verschwindet und in oktaedrische Komplexe übergeht. Gleichzeitig werden Cl^--Ionen frei, während die Konzentration von freiem DMF noch sehr klein ist.

In diesem Gebiet können zahlreiche Effekte, vor allem bei höheren Temperaturen, beobachtet werden, die nur zum Teil quantitativ erklärt werden können. Die Überlegungen, die im folgenden angestellt werden, beziehen sich zunächst nur auf Messungen bei einer Temperatur von 273 ^oK.

Das ^1H-Spektrum der Formylprotonen (Abb. A 1b-c) zeigt bei $1,5 < R < 5,5$ vier Linien: CH-5, CH-4, CH-3 und CH-6. Im Kapitel IV,1 war gezeigt worden, daß bei $R > 5,5$ den Resonanzen CH-4,3 die Spezies $AlClD_5^{2+}$ und CH-5 die Verbindung AlD_6^{3+} zugeordnet werden muß.

Im ^{27}Al-Spektrum treten drei Linien auf: Al-1, Al-4 und Al-5. Hier war im Kapitel IV,4 Al-1 die Spezies $AlCl_4^-$ zuge-

ordnet worden, die, wie man in Abb. B 6 sieht, zwischen R = 1,5 und R = 5,5 laufend kleiner wird und schließlich verschwindet. Al-4 wird nach R = 1,5 sehr schnell kleiner, um dann nach Erreichen eines Minimums bei R = 1,9 wieder zu wachsen. Da sich die Halbwertsbreite und die chemische Verschiebung dieser Linien im ganzen R-Bereich praktisch nicht ändert, muß sie der gleichen Spezies zugeordnet werden, wie bei R < 1,5, d.h. der Verbindung AlD_6^{3+} (siehe Kapitel IV,4). Die breite Linie Al-5 5,0 ppm unterhalb Al-4 muß $AlClD_5^{2+}$ zugeordnet werden, wie ein Vergleich des Verhältnisses $[AlD_6^{3+}]/[AlClD_5^{2+}]$, berechnet aus den ^{1}H-Spektren, mit dem Verhältnis x_{Al-4}/x_{Al-5} aus den ^{27}Al-Spektren zeigt (siehe Tabelle XII).

Tabelle XII

R	$[AlD_6^{3+}]/[AlClD_5^{2+}]$ aus ^{1}H-Messungen	x_{Al-4}/x_{Al-5} aus ^{27}Al-Messungen
2,9	0,24 ± 0,08	0,19 ± 0,08
3,9	0,23 ± 0,06	0,28 ± 0,06
4,4	0,35 ± 0,05	0,36 ± 0,05
4,9	0,41 ± 0,06	0,50 ± 0,06
5,5	0,79 ± 0,1	0,84 ± 0,1

Der in Tabelle XII angegebene Fehler ist ein Maximalfehler, berechnet mit $\Delta x_{Al-i} = \pm 0{,}025$. Sein Wert entspricht auch dem tatsächlichen Fehler, da die Einzelfehler von x_{Al-4} und x_{Al-5} sich beim Fehler des Verhältnisses x_{Al-4}/x_{Al-5} nicht kompensieren können, sondern additiv sind, weil Al-4 direkt auf der Flanke der Linie Al-5 liegt. Deshalb gilt beim Auswerten:

$$x_{Al-4} = x_{Al-4}(\text{wahr}) + \Delta x_{Al-4}$$

$$x_{Al-5} = x_{Al-5}(wahr) - \Delta x_{Al-5}$$

Bisher konnten also folgende Zuordnungen verifiziert werden:

$$CH-5 \longleftrightarrow Al-4 \longleftrightarrow AlD_6^{3+}$$

$$CH-4,3 \longleftrightarrow Al-5 \longleftrightarrow AlClD_5^{2+}$$

$$Al-1 \longleftrightarrow AlCl_4^-$$

Es bleibt also noch die Zuordnung der Linie CH-6, für die sich kein Pendant im ^{27}Al-Spektrum findet, vermutlich wegen starker Quadrupolverbreiterung der Halbwertsbreite infolge unsymmetrischer Umgebung des betreffenden Al-Atoms.

Abb. B 7 zeigt die chemische Verschiebung Δ_{CH-i} der Formylprotonen als Funktion von R. Man erkennt, daß bei R = 1,5 alle vier in einem Punkt zusammentreffen. Wenn R größer wird, wächst die chemische Verschiebung von CH-3,4,5,6 rasch, bei CH-5 fast sprunghaft. Schließlich laufen alle vier Kurven bei weiter wachsendem R auseinander. Diese Erscheinung wird durch das Auftreten freier Cl^--Ionen erklärt, die outer-sphere - Komplexe mit den positiv geladenen Aluminiumkomplexen bilden [13]. Dieser Effekt der Verschiebung von Δ_{CH-i} zu tieferen Feldern wird um so größer sein, je höher die elektrische Ladung des Aluminiumkomplexes und damit auch der Gradient des elektrischen Feldes am Ort des betreffenden Protons des Solvatmoleküls ist. Mit dieser Überlegung in Übereinstimmung ist der beobachtete Effekt, der bei $CH-5 \longleftrightarrow AlD_6^{3+}$ größer ist als bei $CH-4,3 \longleftrightarrow AlClD_5^{2+}$. Auch die Tatsache, daß $\Delta_{CH-4} > \Delta_{CH-3}$ ist, läßt sich leicht erklären. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich Cl^- in "Transstellung"

zum inner-sphere - Chlorid des $AlClD_5^{2+}$ anlagert, ist größer als die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung in dessen Nachbarschaft. Entsprechend muß die chemische Verschiebung zu tieferen Feldern beim zum inner-sphere - Chlorid transständigen DMF größer sein als bei den vier cisständigen DMF. Damit wird nahegelegt, als Zuordnung für CH-6 eine relativ niedrig geladene Spezies, z.B. die Verbindung $AlCl_2D_4^+$, anzunehmen, da, wie oben beschrieben,

$$\Delta_{CH-5} > \Delta_{CH-4} > \Delta_{CH-3} > \Delta_{CH-6} .$$

Wie schon erwähnt, fallen unterhalb R = 2 die Linien CH-4, CH-3, CH-6 und später auch CH-5 so dicht zusammen, daß eine Trennung zur Flächenauswertung nicht mehr möglich ist. Dagegen sind in diesem Bereich drei genügend getrennte Linien für die Methylprotonen des DMF vorhanden (Abb. A 3d), nämlich:

$$CH_3\text{-}9,\ CH_3\text{-}7,\ CH_3\text{-}8$$

(CH_3-9 ist identisch mit CH_3-6 bei R-Werten unter 1,5)

Bei genauer Analyse müssen die Zuordnungen

$$CH_3\text{-}9 \longleftrightarrow CH\text{-}5 \longleftrightarrow AlD_6^{3+}$$

$$CH_3\text{-}7 \longleftrightarrow CH\text{-}4,3 \longleftrightarrow AlClD_5^{2+}$$

$$CH_3\text{-}8 \longleftrightarrow CH\text{-}6 \longleftrightarrow (AlCl_2D_4^+)\ (?)$$

getroffen werden. Mit dem Verhältnis $[AlCl_4^-]/[AlClD_5^{2+}]$ oder $[AlCl_4^-]/[AlD_6^{3+}]$ aus den ^{27}Al-Spektren können also die Konzentrationen der einzelnen Spezies aus den ^1H-Spektren berechnet werden. Die Konzentration von freiem Cl^- erhält man nach

$$[Cl^-] = 3\,c_{AlCl_3} - 4[AlCl_4^-] - 2[AlCl_2D_4^+] - [AlClD_5^{2+}] .$$

Im ^{27}Al-Spektrum kann man die relativen Konzentrationen von $AlClD_5^+$, $AlCl_4^-$ und AlD_6^{3+} direkt aus den Flächen der betreffenden Linien erhalten. Wenn die Annahme richtig ist, daß es noch eine weitere Spezies $AlCl_2D_4^+$ gibt, die im ^{27}Al-Spektrum nicht zu sehen ist, muß für deren Konzentration die Beziehung gelten:

$$[AlCl_2D_4^+] = \frac{R - \frac{5[AlClD_5^{2+}] + 6[AlD_6^{3+}]}{[AlCl_4^-] + [AlClD_5^{2+}] + [AlD_6^{3+}]}}{4 - R} c_{AlCl_3} \quad (22)$$

Mit Gl. (22) konnten also aus den ^{27}Al-Spektren die Konzentrationen sämtlicher angenommener Spezies berechnet und mit den aus den ^1H-Spektren entnommenen Werten (s.o.) verglichen werden. (Praktisch kann Gl. (22) nur bis $R \approx 3$ angewendet werden, da bei größeren R-Werten die Differenzen im Zähler und Nenner des Ausdrucks sehr klein, die Fehler also sehr groß werden.) Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt Tabelle XIII (es wurden die relativen Konzentrationen $[AlCl_xD_y]/c_{AlCl_3}$ angegeben). Man sieht, daß im Rahmen der möglichen Genauigkeit die Übereinstimmung befriedigend, daß also die Annahme einer Spezies $AlCl_2D_4^+$ bestätigt ist.

In Tabelle XIV sind die aus ^1H-Spektren berechneten Konzentrationen der einzelnen Spezies zwischen $2{,}9 < R < 5$ wiedergegeben ($[AlCl_4^-]$ wurde wie oben den ^{27}Al-Spektren entnommen). Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Zuordnung bietet der Vergleich von R_{ber} mit R in dieser Tabelle.

Tabelle XIII

a) Konzentrationen aus ^{27}Al-Spektren

R	$[AlD_6^{3+}]$	$[AlClD_5^{2+}]$	$[AlCl_2D_4^{+}]$	$[AlCl_4^{-}]$	$[Cl^{-}]$
1,55	0,144	0,115	0,03	0,701	0,003
1,77	0,036	0,244	0,096	0,624	0,068
1,92	0,022	0,259	0,136	0,565	0,209
2,5	0,043	0,328	0,155	0,474	0,466
2,9	0,073	0,361	0,190	0,377	0,751

b) Konzentrationen aus ^{1}H-Spektren

1,55	0,142	0,128	---	0,73	---
1,77	0,01	0,285	0,091	0,618	0,073
1,92	0,015	0,278	0,165	0,542	0,224
2,5	0,041	0,258	0,206	0,493	0,358
2,9	0,079	0,324	0,254	0,343	0,796

$$R_{ber} = \frac{6[AlD_6^{3+}] + 5[AlClD_5^{2+}] + 4[AlCl_2D_4^{+}]}{[AlD_6^{3+}] + [AlClD_5^{2+}] + [AlCl_2D_4^{+}] + [AlCl_4^{-}]}$$

Die Abweichung von R_{ber} von R beträgt, wie man sieht, niemals mehr als $\pm$ 5 % und im Durchschnitt $\pm$ 3,5 %. Diese Übereinstimmung ist als gut anzusehen.

Mit den in Tabelle XIII und XIV ermittelten Konzentrationen läßt sich nun die Gleichgewichtskonstante

$$K_9 = \frac{[AlClD_5^{2+}]^2}{[AlCl_2D_4^{+}][AlD_6^{3+}]}$$

berechnen (s. Tabelle XV). Wie man sieht, ist bis zu R-Werten von 3 keine gute Konstanz von K_9 gegeben. Aus R > 3 ergibt sich

Tabelle XIV

R	R_{ber}	$[AlD_6^{3+}]$	$[AlClD_5^{2+}]$	$[AlCl_2D_4^{+}]$	$[AlCl_4^{-}]$	$[Cl^-]$	[D]
2,94	3,11	0,079	0,324	0,254	0,434	0,796	--
3,95	3,84	0,102	0,443	0,254	0,201	1,245	--
4,42	4,21	0,171	0,476	0,201	0,152	1,514	--
4,90	4,71	0,195	0,474	0,252	0,079	1,706	0,160
5,92	5,95	0,497	0,444	0,066	0	2,424	0,484

Tabelle XV

R	K_9
1,55	3,1
1,77	17,2
1,92	22,4
2,94	5,2
3,95	7,6
4,42	6,6
4,90	4,6
5,92	6,0

$K_9 = 5,99 \pm 1,0$. Der Grund für die Abweichungen bei R = 1,92 und R = 1,77, die außerhalb des möglichen Meßfehlers liegen, kann evtl. in der outer-sphere - Komplexbildung mit Cl^- gesehen werden. Unterhalb R = 2,9 sind weniger Cl^--Ionen als positiv geladene Komplexe in der Lösung, so daß Konkurrenz zwischen AlD_6^{3+}, $AlClD_5^{2+}$ und $AlCl_2D_4^{+}$ um das Cl^- als outer-sphere - Ligand herrscht. Kompliziert werden die Verhältnisse weiter dadurch, daß auch Gleichgewichte der Form

$$(AlD_6^{3+})\,Cl^- + (AlCl_2D_4^{+})\,Cl^- \rightleftharpoons (AlD_6^{3+})\,Cl_2^- + (AlCl_2D_4^{+})$$

vorliegen können. Um das Gebiet R < 2,9 richtig beschreiben zu können, müßten sämtliche Gleichgewichtskonstanten für ein- oder mehrfache outer-sphere - Komplexbildung bekannt sein.

Das Minimum der molalen Leitfähigkeit (Abb. B 1) kann auch auf diese Weise erklärt werden. Bis R = 2,4 wird praktisch kein Cl^- frei, da fast alles in outer-sphere - Komplexen gebunden vorliegt. Erst bei größeren R-Werten steigt die Leitfähigkeit je nach der Konzentration M_o der Lösung mehr oder weniger langsam an, da das Gleichgewicht

$$\text{outer-sphere - Komplex} \rightarrow \text{freies Kation} + \text{Chlorid}$$

bei outer-sphere - Komplexen mit mehr als einem outer-sphere - Chlorid verständlicherweise mehr auf der rechten Seite liegt.

Es läßt sich noch eine weitere Gleichgewichtskonstante berechnen:

$$K_{10} = \frac{[AlClD_5^{2+}]^6}{[AlD_6^{3+}]^5 [AlCl_4^-] [Cl^-]^2} \qquad (23)$$

Abgesehen davon, daß die Fehler bei der 6. Potenz einer Konzentration riesig werden, ist nach dem oben Gesagten verständlich, daß die Aktivitätskoeffizienten, insbesondere von $[Cl^-]$, mit R und der Temperatur sehr stark variieren können. Es ist also fast sinnlos, eine Zahl für K_{10} anzugeben.

Immerhin kann man mit Gl. (23) qualitativ den Verlauf der Konzentrationen diskutieren. Wenn $[AlCl_4^-]$ sehr klein wird, muß $[AlClD_5^{2+}]$ ebenfalls abnehmen, während $[AlD_6^{3+}]$ zunimmt ($[Cl^-]$ ändert sich in diesem Bereich nicht mehr erheblich). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. B 6b).

^{27}Al- und ^1H-Spektren zwischen $1,5 < R < 5,5$ bei Temperaturen unter $T = 273\ ^oK$ sind innerhalb der Meßgenauigkeit iden-

tisch mit den oben diskutierten bei T = 273 °K (ausgenommen die Linienbreiten im ^{27}Al-Spektrum). Auch bei Temperaturen bis ≈ 300 °K kann man zwischen R = 1,5 und R = 4,0 in den ^{27}Al-Spektren keine Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse feststellen (Abb. 6 a,b). In den ^{1}H-Spektren sind zwar die Linien CH-4, CH-3 und CH-6 durch schnellen Austausch in einer Linie zusammengefallen, aber das Flächenverhältnis dieser Summe zur Fläche von CH-5 ändert sich nicht. Man kann also davon ausgehen, daß die in der Lösung in diesem Temperatur- und R-Bereich vorkommenden Gleichgewichte fast temperaturunabhängig sind.

Oberhalb von R ≈ 4 zeigen sich in Abb. B 6 bei T = 301 °K starke Abweichungen von $x_{AlD_6^{3+}}$ und $x_{AlClD_5^{2+}}$ gegenüber den Werten bei T = 273 °K, obwohl, wie gesagt, die Gleichgewichtskonstanten fast temperaturunabhängig sein sollten. Eine absolut schlüssige Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Es könnte aber sein, daß bei dieser Temperatur und von diesem R-Wert ab (die Konzentration von freiem DMF und freiem Cl^- wächst mit R) der Austausch zwischen $AlClD_5^{2+}$ und $AlCl_2D_4^+$ so schnell wird, daß die eigentlich sehr breite und darum im ^{27}Al-Spektrum nicht zu beobachtende $AlCl_2D_4^+$-Linie mit Al-5 ⟷ $AlClD_5^{2+}$ koalesziert. Das würde zu einer Zunahme der Intensität von Al-5 bei T = 301 °K gegenüber T = 273 °K führen, wie es beobachtet wird.

In Abb. A 5c,d erkennt man, daß die Linienbreiten von $AlCl_4^-$ und $AlClD_5^{2+}$ mit wachsendem R stark zunehmen, während $\Delta\nu_{1/2}$ von AlD_6^{3+} fast unverändert bleibt. Um die Ursache für diesen Effekt zu untersuchen, wurden bei R = 2,33 und R = 3,84

die Linienbreiten als Funktion der Temperatur gemessen (Abb. A 6 und B 9) Man erkennt, daß die Linienbreiten von $AlClD_5^{2+}$ bei $T \approx 310\ ^oK$ ein Minimum besitzen und zu hohen und tiefen Temperaturen stark anwachsen, während die $AlCl_4^-$-Linie bei tieferen Temperaturen sehr schmal ist, mit wachsender Temperatur breiter wird, um dann nach einem Maximum bei $T \approx 320\ ^oK$ wieder schmaler zu werden. $\Delta\nu_{1/2}$ von AlD_6^{3+} ändert dagegen seinen Wert nur sehr wenig mit der Temperatur. Bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen ist die Linie etwas verbreitert.

Bis zu Temperaturen von ca. 305 ^oK ändern sich die Abstände der einzelnen Linien im ^{27}Al Spektrum nicht (Abb. B 10). Die Abnahme der Linienbreite von $AlClD_5^{2+}$ mit steigender Temperatur bis auf einen Minimalwert von etwa 150 Hz kann folgendermaßen erklärt werden: Durch outer-sphere - Komplexbildung von $AlClD_5^{2+}$ mit Cl^- entsteht am Ort des Al-Kerns ein zusätzlicher Feldgradient, der zu einer Quadrupolverbreiterung der Al-Resonanzlinie führt. Mit steigender Temperatur nimmt nun erstens die Gleichgewichtskonstante der outer-sphere - Komplexbildung ab und zweitens wächst die Austauschgeschwindigkeit des Anions, d.h., die Korrelationszeit des Cl^- mit $AlClD_5^{2+}$ wird kleiner. Das führt zu einer Verschmälerung der Linie. Die Zunahme der Linienbreite mit R ist durch Ansteigen der Cl^--Konzentration und damit verstärkter outer-sphere - Komplexbildung zu erklären. In weitaus geringerem Maße ist dieser Effekt auch bei der Resonanzlinie von AlD_6^{3+} zu beobachten.

Die starke Zunahme von $\Delta\nu_{1/2(AlCl_4^-)}$ mit der Temperatur kann nur durch chemischen Austausch erklärt werden. Dieser Aus-

tausch muß der "langsame Fall" sein, der Austauschpartner ist im ^{27}Al-Spektrum nicht zu beobachten (die Linienbreiten aller anderen Spezies nehmen mit steigender Temperatur in diesem Temperaturbereich ab), muß also eine große Halbwertsbreite haben und daher in sehr kleiner Konzentration vorliegen. Bei Temperaturen von mehr als ≈ 300 °K beobachtet man eine Verschiebung von Al-4 zu höheren Feldern, bis bei etwa 335 °K ein Grenzwert erreicht ist (Abb. B 10). Dieser Grenzwert liegt bei um so höheren Feldern, je größer R ist. Da bei T ≈ 330 °K $\Delta\nu_{1/2}$ von $AlCl_4^-$ wieder kleiner wird, muß bei diesen hohen Temperaturen der Austausch so beschleunigt worden sein, daß er in den "schnellen Fall" übergegangen ist.

Abb. 7 zeigt die Auftragung von log $1/\tau_{AlCl_4^-}$ gegen die

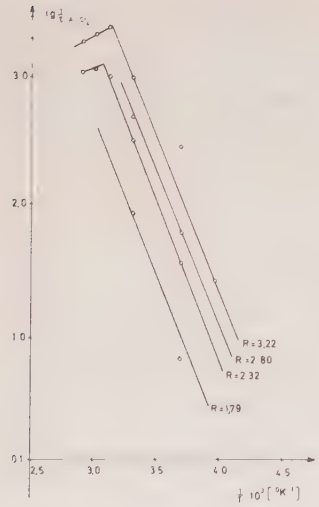


Abb. 7

Logarithmische Auftragung der Halbwertsbreiten von $AlCl_4^-$ im ^{27}Al-Spektrum gegen die reziproke Temperatur bei verschiedenen R-Werten

reziproke Temperatur für verschiedene R-Werte. $\tau_{AlCl_4^-}$ ist die mittlere Lebensdauer eines $AlCl_4^-$-Moleküls und kann aus

$$\Delta\nu_{1/2(AlCl_4^-)} \cdot \pi - \frac{1}{T_{2(AlCl_4^-)}} = \frac{1}{\tau_{AlCl_4^-}}$$

berechnet werden. $1/T_{2(AlCl_4^-)}$ ist die natürliche Linienbreite, d.h. die Linienbreite der ^{27}Al-Resonanz von $AlCl_4^-$ ohne Austausch. Wie man sieht, ergeben sich parallele Geraden, die bei hohen Temperaturen abknicken. H. SCHNEIDER [19] fand bei der gleichen Auftragung von log $1/\tau_{AlCl_4^-}$ gegen 1/T fast die gleiche Steigung der Geraden im System Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)-Acetonitril-$AlCl_3$ und konnte die Verbreiterung der $AlCl_4^-$-Linie durch den Austausch von $AlCl_4^-$ mit $AlCl_3 \cdot$HMPT und $AlCl_2(HMPT)_2^+$ erklären.

Es liegt nahe, den entsprechenden Austausch von $AlCl_4^-$ mit $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ anzunehmen, da die oben erwähnten Grenzwerte der chemischen Verschiebung von Al-1 für R = 2,33 fast genau der chemischen Verschiebung von $AlCl_3D$ (siehe Kapitel IV,4) entsprechen und für R = 3,84 etwa 2 ppm unterhalb der chemischen Verschiebung von $AlCl_2D_2^+$ liegen. Es wird also folgender Austausch angenommen:

$$AlCl_4^- + D \rightleftharpoons AlCl_3D + Cl^- \qquad (24a)$$

$$AlCl_3D + D \rightleftharpoons AlCl_2D_2^+ + Cl^- \qquad (24b)$$

k_1 sei die Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion von Gl. (24a). k_1 hängt mit $1/\tau_{AlCl_4^-}$ für eine Reaktion zweiter Ordnung durch

$$1/\tau_{AlCl_4^-} = k_1[D] \qquad (25)$$

zusammen. [D] kann berechnet werden aus

$$K_{10} = \frac{[AlD_6^{3+}][Cl^-]}{[AlClD_5^{2+}][D]} \qquad (2)$$

und der Temperaturabhängigkeit von K_{10}:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{10}}{RT^2}$$

Da $[AlD_6^{3+}]$, $[Cl^-]$ und $[AlClD_5^{2+}]$ sich mit der Temperatur bei festem R praktisch nicht ändern (siehe S. 62), muß gelten:

$$\frac{d \ln (1/[D])}{dT} = \frac{\Delta H_{10}}{RT^2} \qquad (26)$$

(Diese Beziehung gilt nur so lange, wie $[D]$ sehr klein ist, dann kann durch eine sehr kleine, relative Verschiebung des Gleichgewichts $AlD_6^{3+} \rightleftharpoons AlClD_5^{2+}$ eine sehr große, relative Änderung von $[D]$ bewirkt werden.)

Für die Temperaturabhängigkeit von k_1 gilt:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \qquad (27)$$

wobei ΔH^* die ARRHENIUSaktivierungsenergie ist.

Mit Gln (25), (26) und (27) folgt schließlich:

$$\frac{d \ln (1/\tau_{AlCl_4^-})}{dT} = \frac{(\Delta H^* - \Delta H_{10})}{RT^2}$$

Aus der Steigung der Geraden in Abb. 7 erhält man:

$$\Delta H^* - \Delta H_{10} = 11{,}44 \pm 1{,}5 \text{ kcal/Mol}$$

und mit

$$\Delta H_{10} = -10,17 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^* = 1,27 \pm 3 \text{ kcal/Mol} .$$

Die für verschiedene R-Werte nach Gl. (25) berechneten Werte von k_1 bei T = 273 °K zeigt Tabelle XVI.

Tabelle XVI

R	k_1
1,65	996
1,77	1896
2,32	3450
2,84	1192
3,36	2195
3,84	4379
4,73	1820
Mittelwert	2275 ± 1200 1/Mol sec

Wie man sieht, sind die Schwankungen recht beträchtlich, aber unsystematisch. Aus $\Delta H^* = 1,27 \pm 3$ kcal/Mol kann man sehen, daß die Geschwindigkeit der Substitution von Cl^- durch DMF in $AlCl_4^-$ (und ebenso in $AlCl_3D$) diffusionskontrolliert sein muß. Daß dennoch langsamer Austausch bis zu relativ hohen Temperaturen vorliegt, liegt an der kleinen Konzentration von freiem DMF und der großen Aktivierungsentropie, die sich mit k_1 und einem für diffusionskontrollierte Reaktionen typischen Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie von 3 kcal/Mol nach der Gleichung von POLANYI und EYRING [20]

$$k_1 = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

zu $\Delta S^{\ddagger} = -32{,}27$ cal/Mol grad berechnen läßt.

Wie man aus Abb. B 10 und Abb. B 11 sieht, ändern sich bei $T \approx 310\ ^{o}K$ sowohl die chemische Verschiebung der Linien Al-4 und Al-5 als auch $x_{Al\text{-}tetr}$ in einem relativ kleinen Temperaturbereich sehr stark, um bei $T \approx 330\ ^{o}K$ wieder einen neuen, mit der Temperatur konstanten Wert anzunehmen. $x_{Al\text{-}tetr}$ ist der Anteil des tetraedrisch koordinierten Aluminiums an der Gesamtkonzentration. Parallel dazu geht eine starke Verbreiterung der Linie Al-5. Eine widerspruchsfreie Erklärung für diese Effekte, die an eine Phasenumwandlung erinnern, konnte mit den bisher verwendeten Gleichgewichten zwischen $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$, $AlCl_2D_2^+$, $AlCl_2D_4^+$, $AlClD_5^{2+}$, AlD_6^{3+}, Cl^- und D allein nicht gefunden werden. Es ist aber zu vermuten, daß ein Übergang von dem oktaedrisch koordinierten $AlClD_5^{2+}$ in einem niedriger koordinierten Komplex, wie $AlCl_2D_3^+$ oder $AlClD_4^{2+}$, erfolgt, was bei Temperaturen von $330\ ^{o}K$ möglich erscheint. Diese Dissoziationsreaktion hätte auch eine Änderung der Konzentration in allen übrigen Gleichgewichten zur Folge.

V. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden Solvatationsphänomene im System Aluminiumchlorid-Nitromethan-N,N'-Dimethylformamid mit der KMR-Spektroskopie (Protonen- und Aluminiumresonanz) untersucht. Zur Analyse der in den Mischungen vorliegenden Gleichgewichte dienten die Flächenverhältnisse, chemischen Verschiebungen und Linienbreiten in den betreffenden Spektren. Ergebnisse aus ^{1}H-, ^{27}Al-Resonanz- und aus Leitfähigkeitsmessungen konnten befriedigend korreliert werden. Zur Charakterisierung der Lösungen erwies sich der R-Wert als geeignet, der das Verhältnis von Molen DMF zu Molen $AlCl_3$ angibt.

Im einzelnen konnten in den verschiedenen R-Bereichen folgende Spezies identifiziert werden:

1) $R = 0$

   $AlCl_4^-$, $AlCl_3NM$, $AlCl_2NM_2^+$.

2) $0 < R < 1,0$

   $AlCl_4^-$, $AlCl_3NM$, $AlCl_2NM_2^+$, $AlCl_3D$, $AlCl_2D_2^+$,
   $AlCl_2DClAlCl_3NM$, $AlClD_2ClAlCl_3NM^+$, $AlD_3ClAlCl_3NM^{2+}$.

3) $1,0 < R < 1,5$

   $AlCl_4^-$, $AlCl_3D$, $AlCl_2D_2^+$, $AlClD_3^{2+}$, $AlClD_4^{2+}$,
   $D_4ClAlClAlCl_2D^{2+}$, AlD_6^{3+}.

4) $1,5 < R < 5,5$

   $AlCl_4^-$, $AlCl_2D_4^+$, $AlClD_5^{2+}$, AlD_6^{3+}, (Cl^-).

Bei Temperaturen über 300 °K treten in diesem Bereich zusätzlich die Spezies $AlCl_3D$ und $AlCl_2D_2^+$ auf, die mit $AlCl_4^-$ in diffusionskontrolliertem Austausch stehen. Die Geschwindigkeits-

konstante bei 273 °K für die bimolekulare Reaktion

$$AlCl_4^- + D \overset{k_1}{\rightleftharpoons} AlCl_3D + Cl^-$$

konnte zu $k_1 = (2275 \pm 1200$ [kg/Mol sec] und die Aktivierungsentropie zu $\Delta S^{\neq} = -32{,}3$ cal/Mol grad bestimmt werden.

Starke Argumente sprechen dafür, daß oberhalb 300 °K auch fünferkoordinierte Komplexe wie $AlClD_4^{2+}$ und $AlCl_2D_3^+$ eine Rolle spielen.

5) $\underline{R > 5{,}5}$

$AlClD_5^{2+}$, AlD_6^{3+}, (Cl^-, D).

Folgende Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien konnten bestimmt werden:

$$K_3 = \frac{[AlCl_2DClAlCl_3NM][AlCl_3D]}{[AlClD_2ClAlCl_3NM^+][AlCl_4^-]} = 1{,}15 \pm 0{,}2 \ (301\ ^\circ K)$$

$$K_4 = \frac{[AlCl_3D]^2}{[AlCl_4^-][AlCl_2D_2^+]} = 15{,}3 \pm 1{,}5 \ (301\ ^\circ K)$$

$$\Delta H_4 = 2{,}5 \text{ kcal/Mol}$$

$$K_5 = \frac{[AlCl_2D]^3[AlCl_3NM]}{[AlD_3ClAlCl_3NM][AlCl_4^-]^2} = (15{,}3 \pm 2) \text{ [Mol/kg]} \ (301\ ^\circ K)$$

$$K_6 = \frac{[AlCl_3D]^3}{[AlClD_5^{2+}][AlCl_4^-]^2} = 11{,}1 \pm 1{,}5 \ (273\ ^\circ K)$$

$$\Delta H_6 = 31{,}9 \text{ kcal/Mol}$$

$$K_7 = \frac{[AlCl_2D]^2[AlD_6^{3+}]}{[AlClD_4^{2+}]^2[AlCl_4^-]} = 1{,}10 \pm 0{,}15 \ (273\ ^\circ K)$$

$$\Delta H_7 = 8{,}15 \text{ kcal/Mol}$$

$$K_8 = \frac{[AlClD_4^{2+}][AlCl_3D]}{[D_4ClAlClAlCl_2D^{2+}]} = (1,63 \pm 0,10)\ [Mol/kg] \quad (273\ ^oK)$$

$$K_9 = \frac{[AlClD_5^{2+}]^2}{[AlCl_2D_4^{+}][AlD_6^{3+}]} = 6,0 \pm 1,0 \quad (273\ ^oK)$$

$$K_{10} = \frac{[AlD_6^{3+}][Cl^-]}{[AlClD_5^{2+}][D]} = 2,69 \pm 0,15 \quad (273\ ^oK)$$

$$\Delta H_{10} = (-10,7 \pm 1,5)\ kcal/Mol$$

ANHANG A

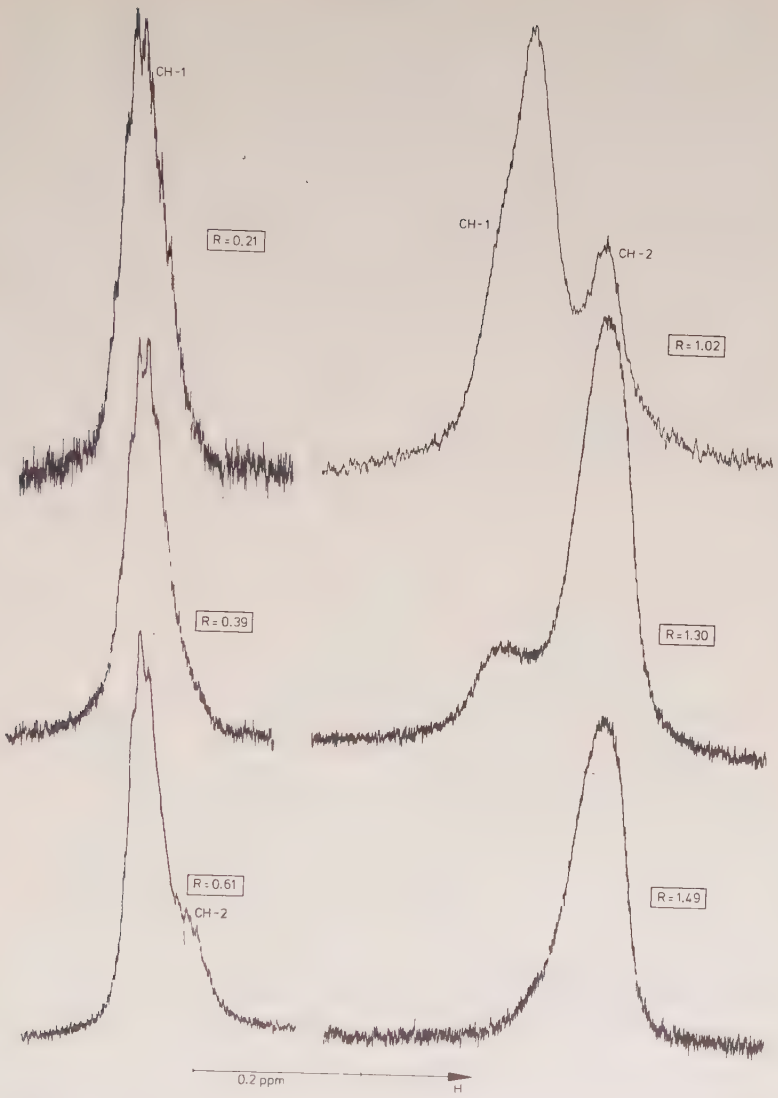


Abb. A 1: ^{1}H-Spektren der Formylprotonen des DMF bei einer Temperatur von 273 ^{o}K

a) R-Werte von 0,21 bis 1,49

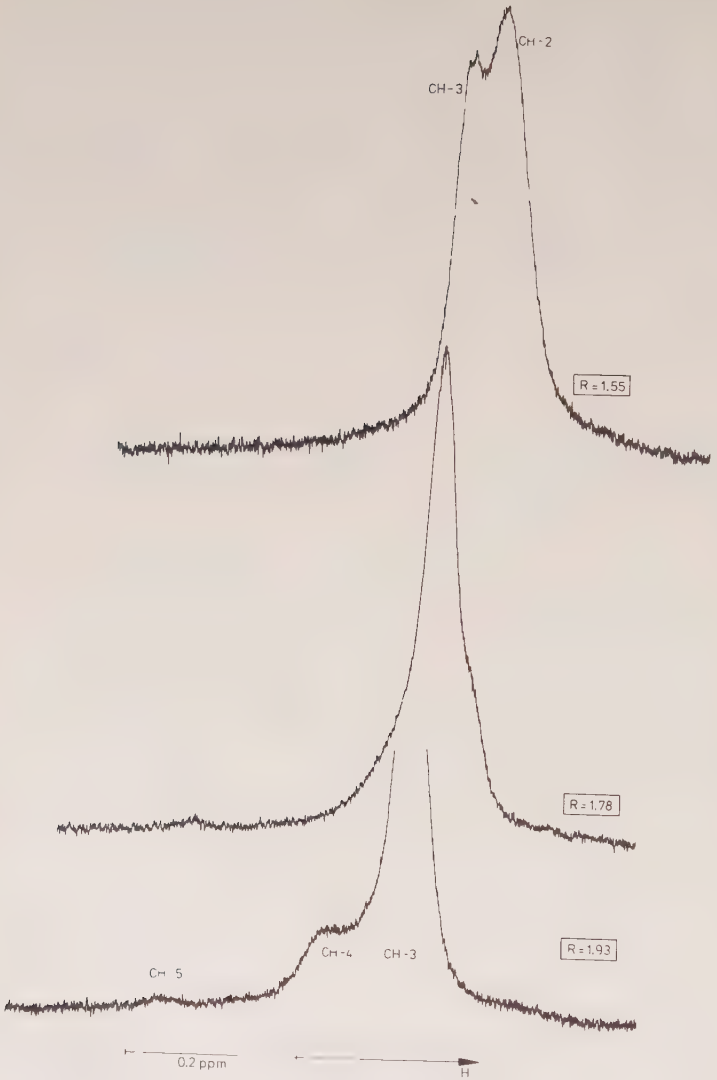


Abb. A 1: b) R-Werte von 1,55 bis 1,93

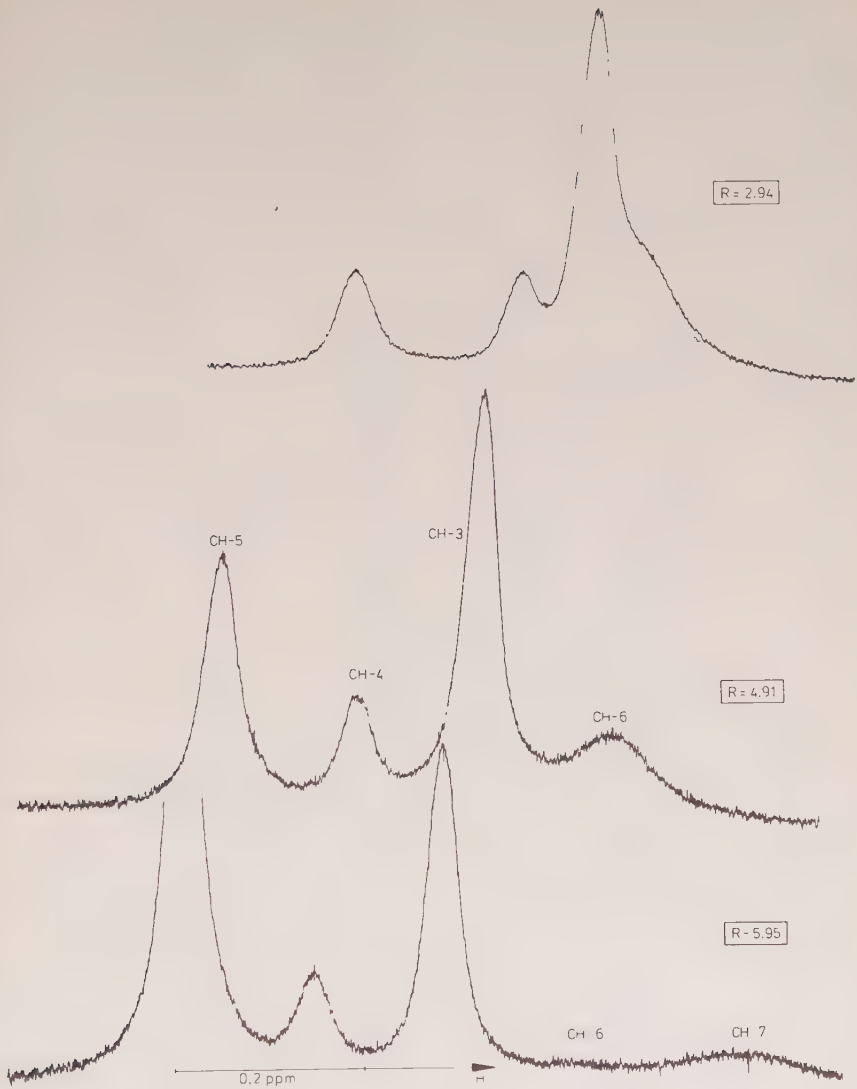


Abb. A 1: c) R-Werte von 2,94 bis 5,95

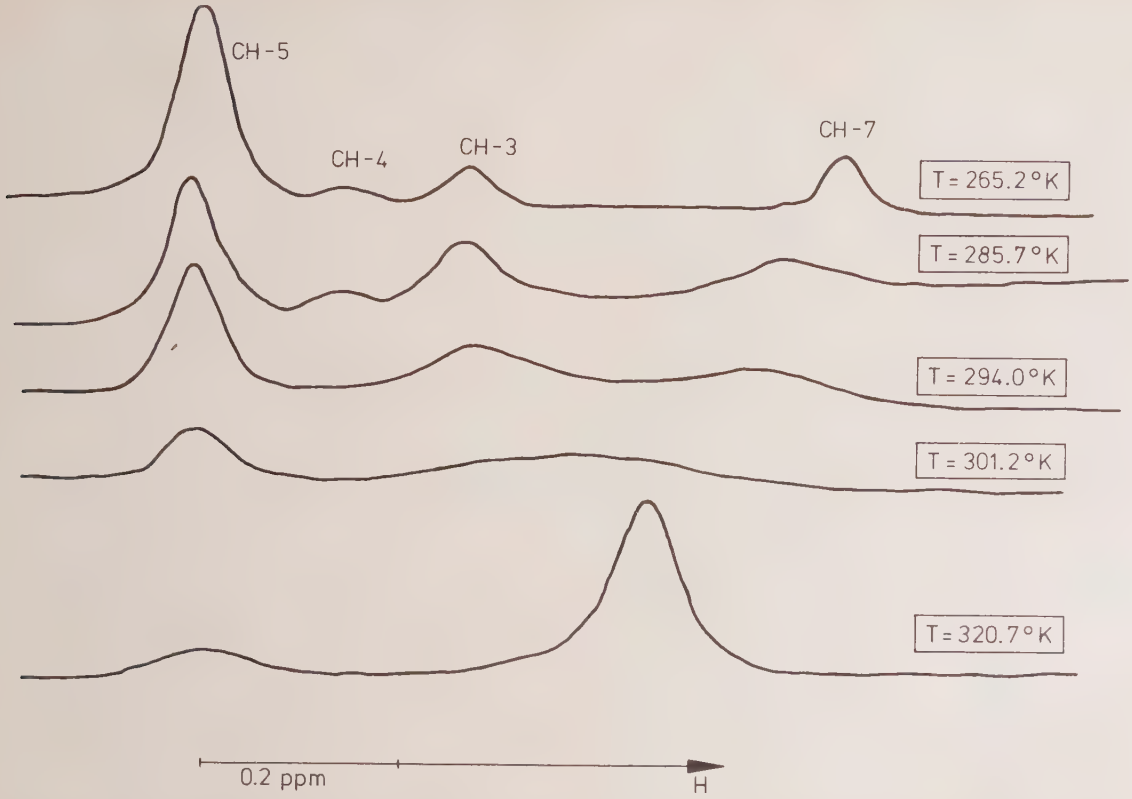


Abb. A 2: ^{1}H-Spektren der Formylprotonen des DMF bei verschiedenen Temperaturen und R = 8,80

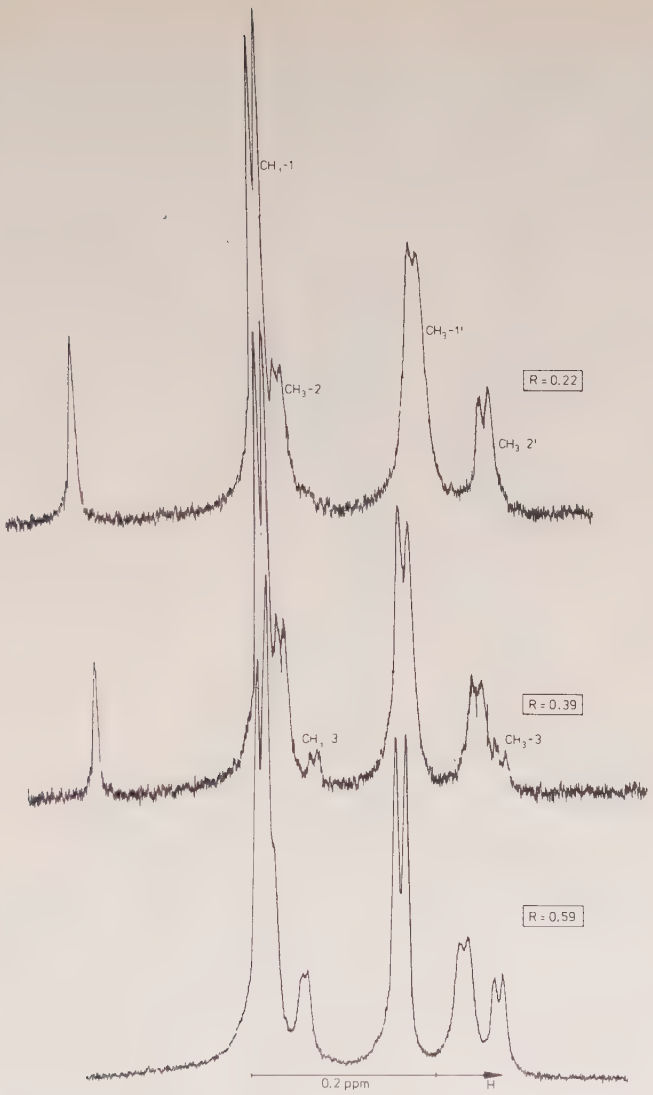


Abb. A 3: ^{1}H-Spektren der Methylprotonen des DMF bei einer Temperatur von 301 ^{o}K

a) R-Werte von 0,22 bis 0,59

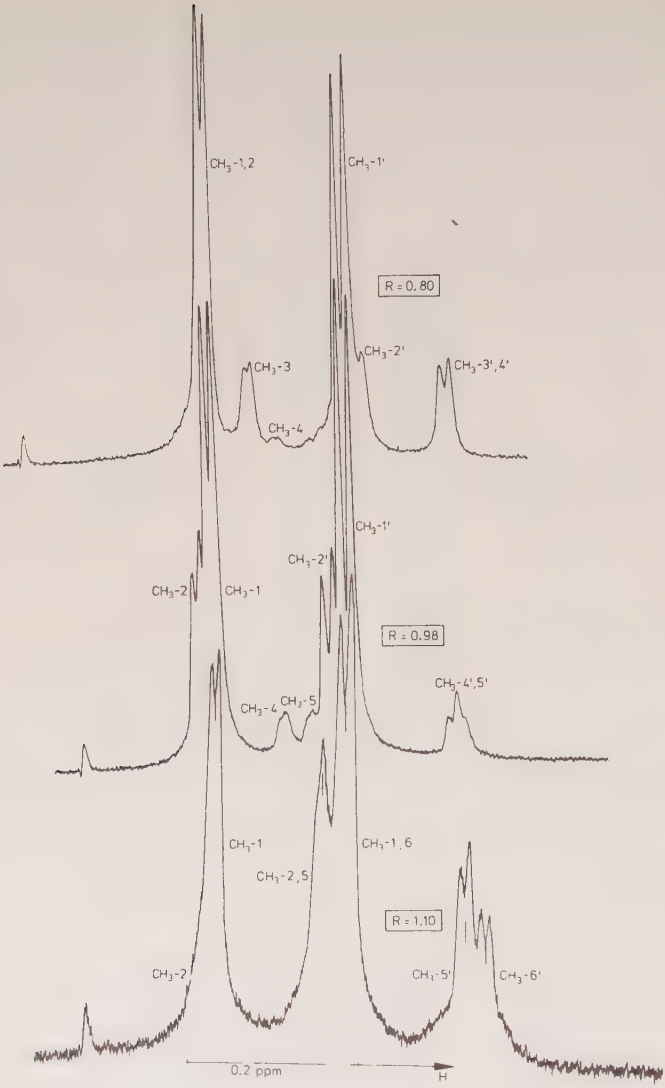


Abb. A 3: b) R-Werte von 0,80 bis 1,10

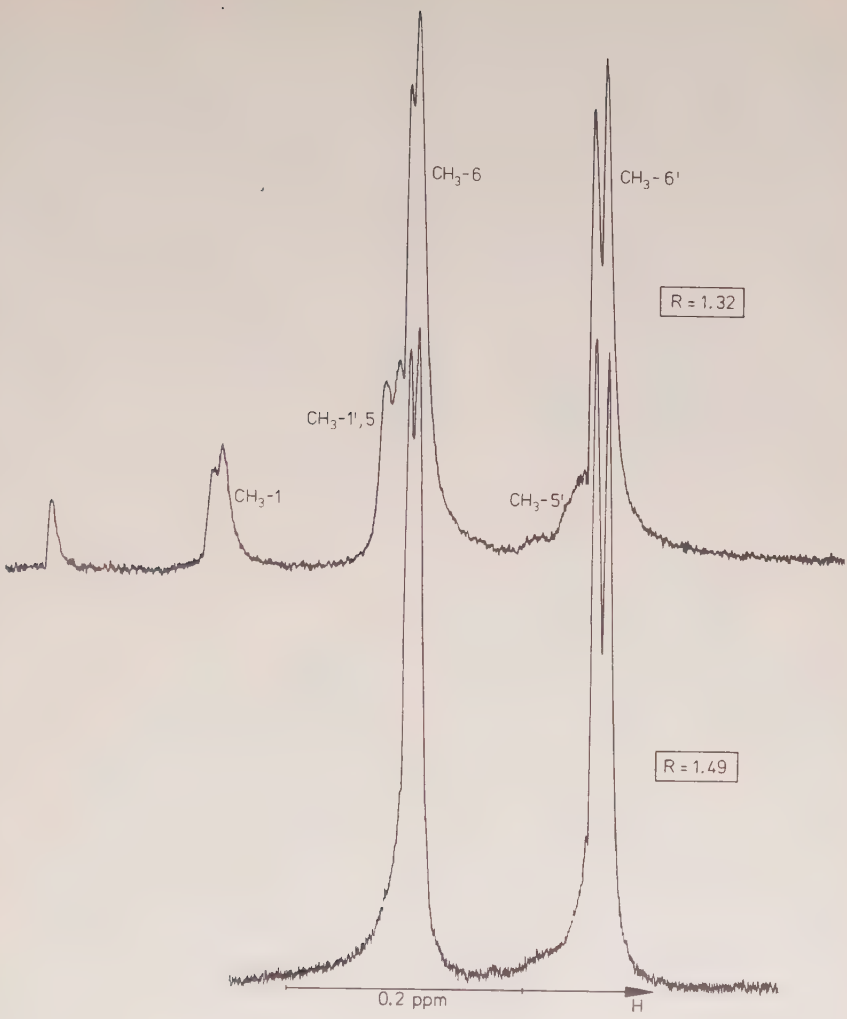


Abb. A 3: c) R-Werte von 1,32 bis 1,49

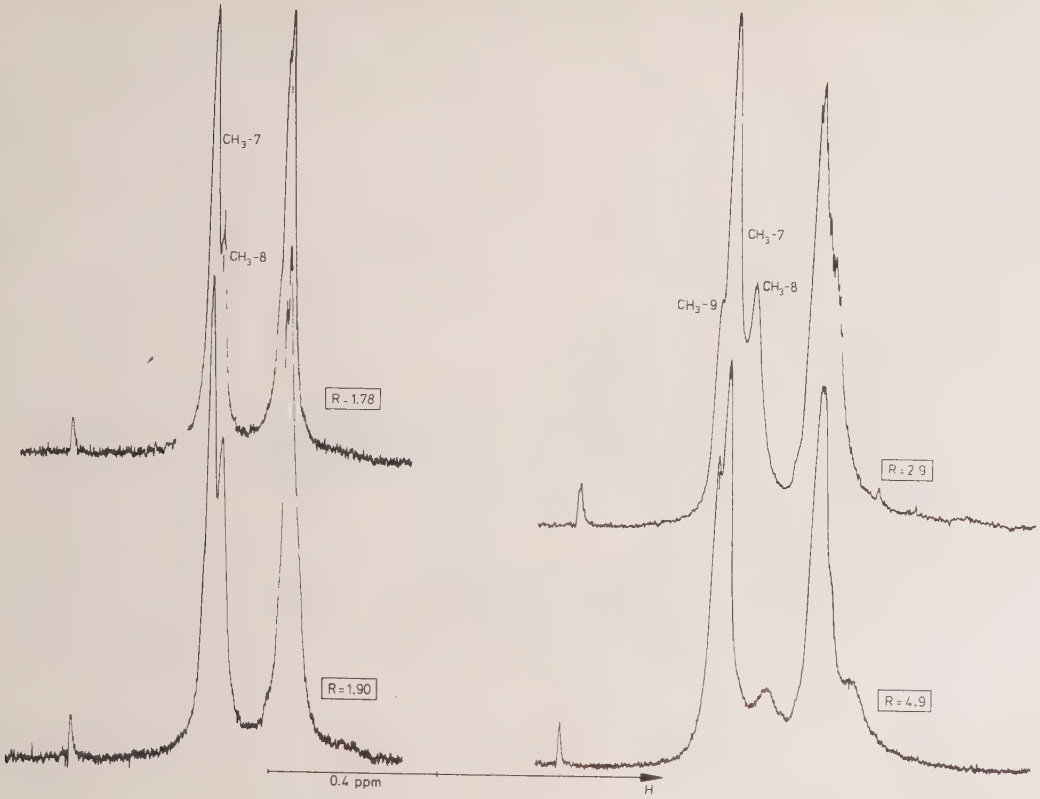


Abb. A 3d: ^{1}H-Spektren der Methylprotonen des DMF bei verschiedenen R-Werten (R > 1,5) und einer Temperatur von 273 ^{o}K

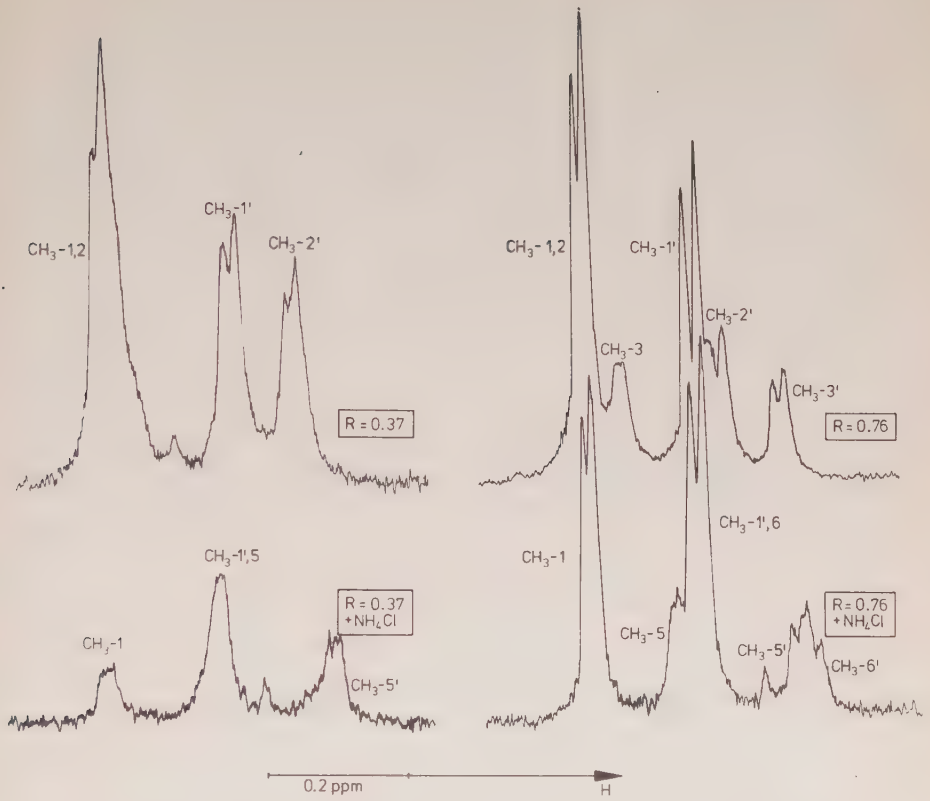


Abb. A 4: Vergleich der ^{1}H-Spektren der Methylprotonen des DMF bei R = 0,37 und R = 0,76 von Lösungen ohne Zusatz von NH_4Cl mit Lösungen, die an NH_4Cl gesättigt sind

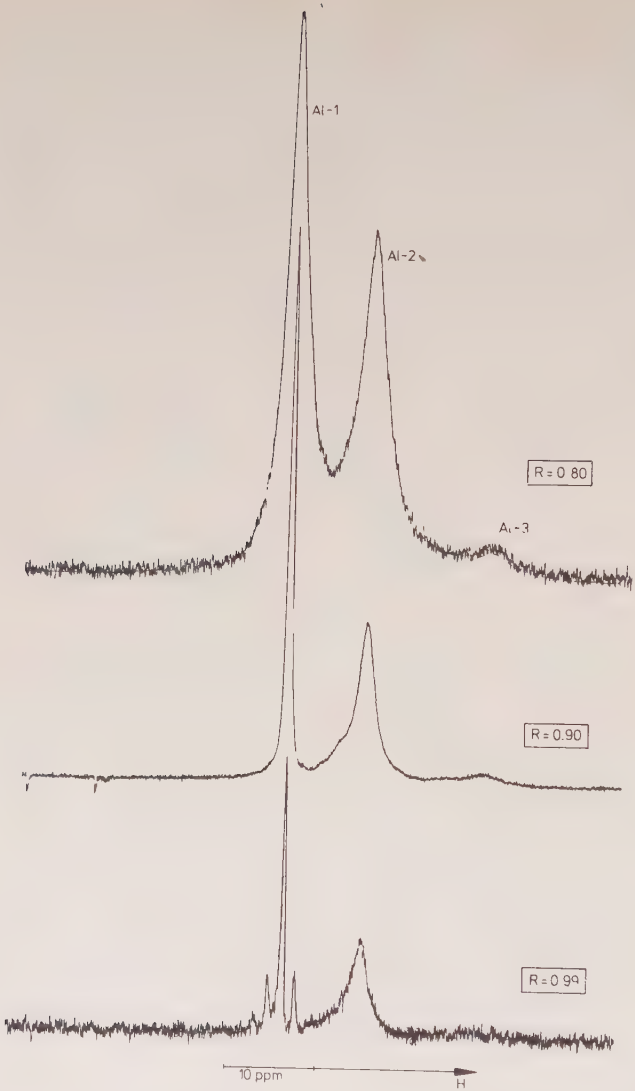


Abb. A 5: ^{27}Al-Spektren bei einer Temperatur von 273 ^{o}K

a) R-Werte von 0,80 bis 0,99

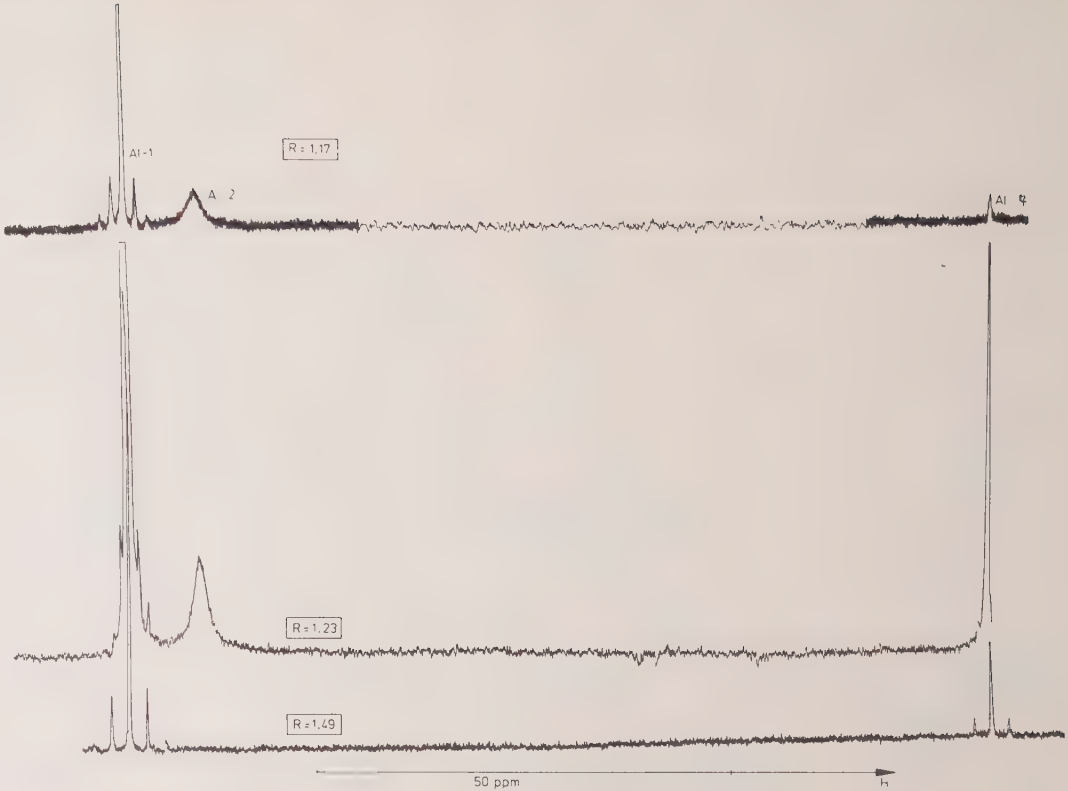


Abb. A 5: b) R-Werte von 1,17 bis 1,49

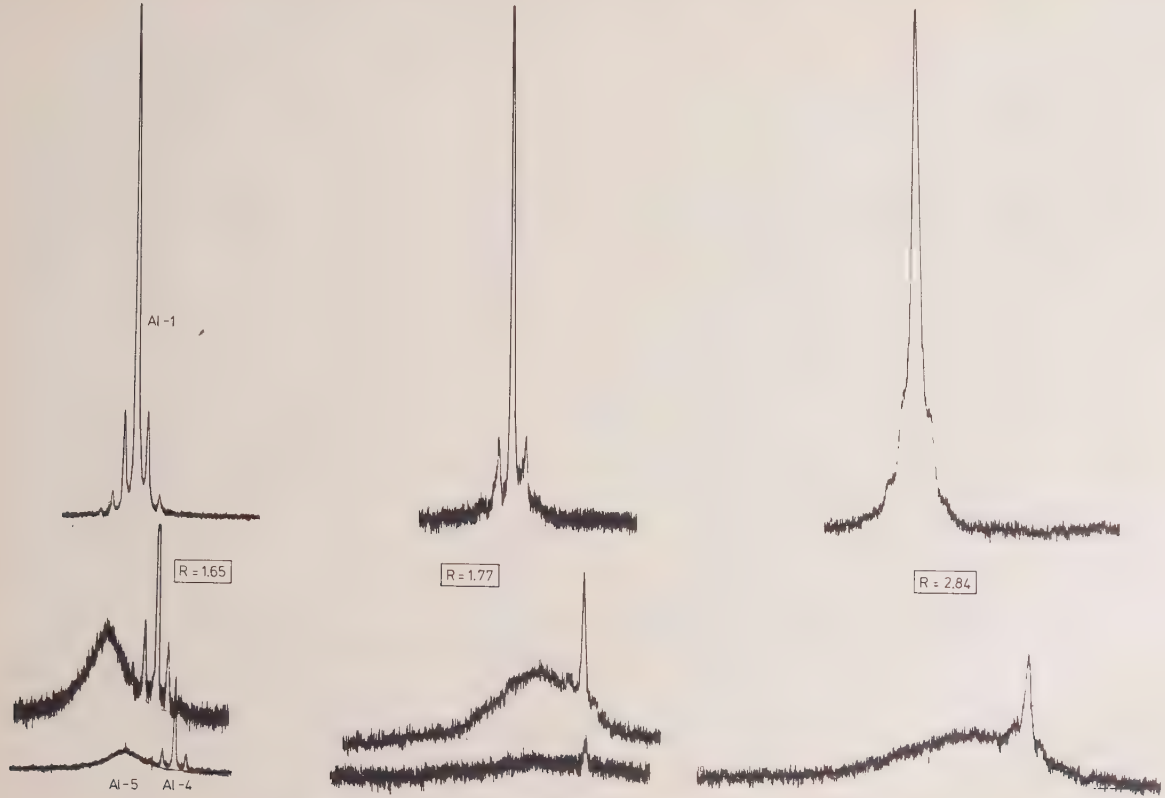


Abb. A 5: c) R-Werte von 1,65 bis 2,84

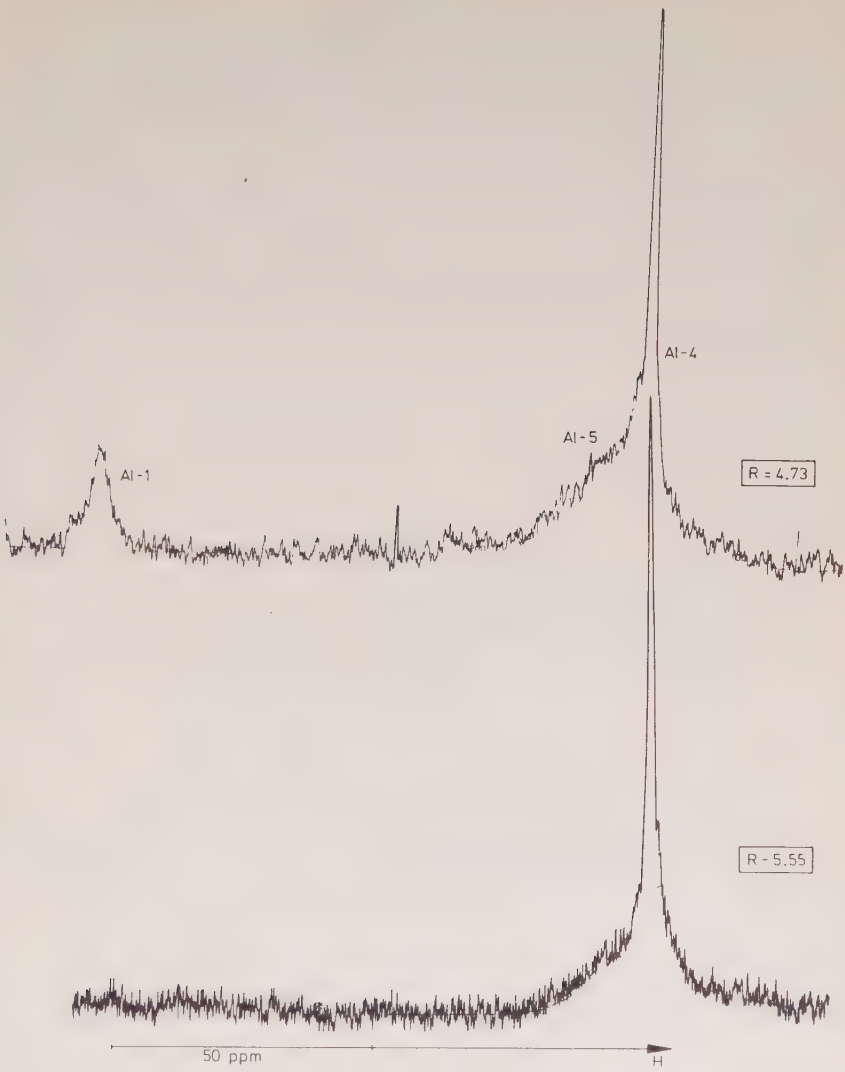


Abb. A 5: d) R-Werte von 4,73 bis 5,55

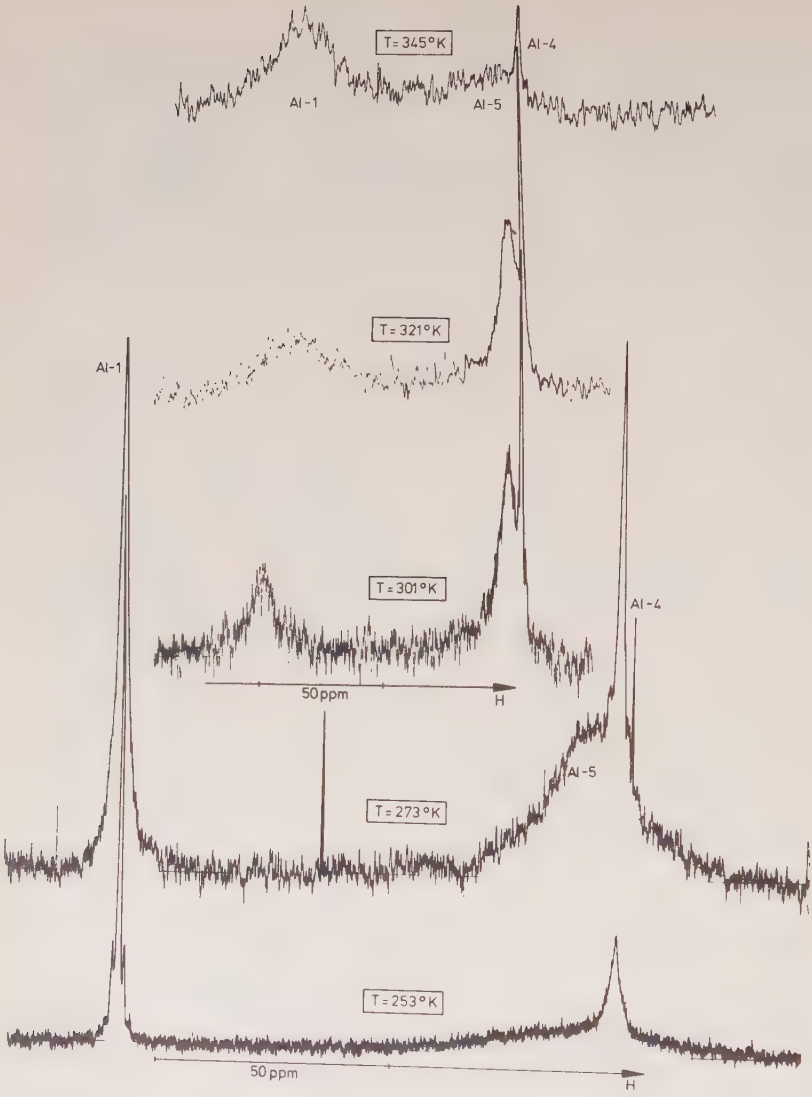


Abb. A 6: ^{27}Al-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und R = 3,84

ANHANG B

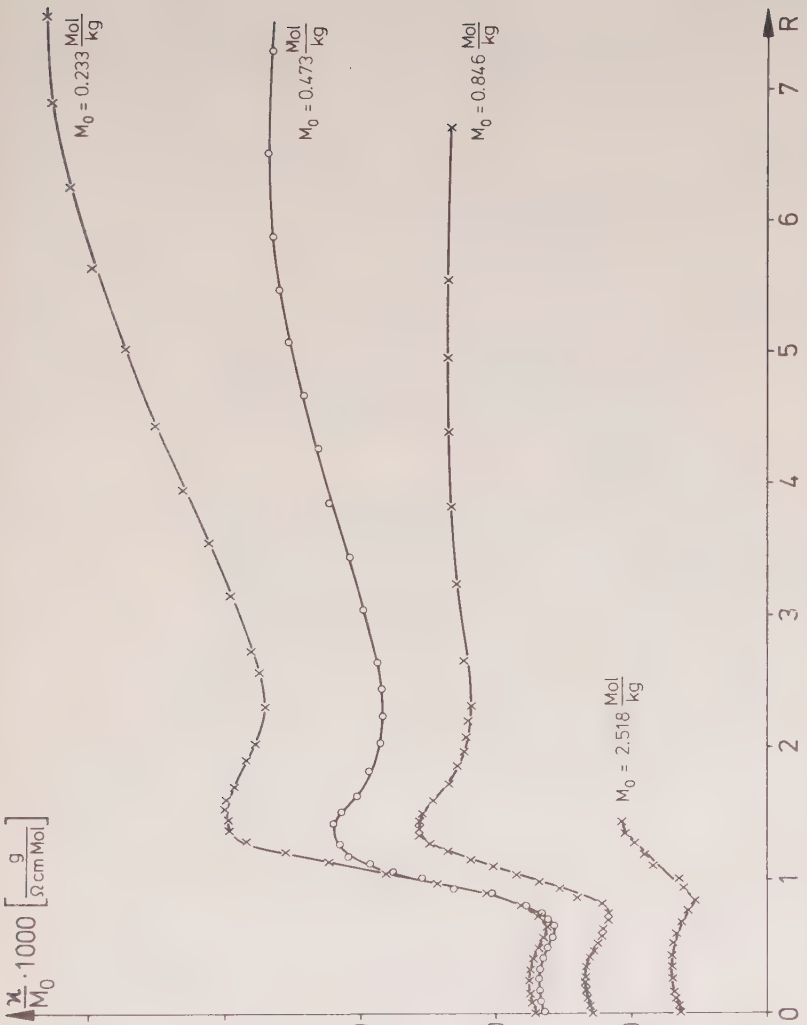


Abb. B 1: Die molale Leitfähigkeit als Funktion von R bei verschiedenen Konzentrationen M_0

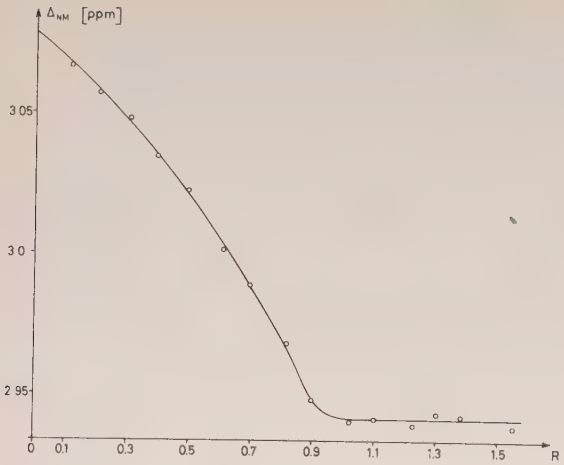


Abb. B 2

Die chemische Verschiebung von NM als Funktion von R

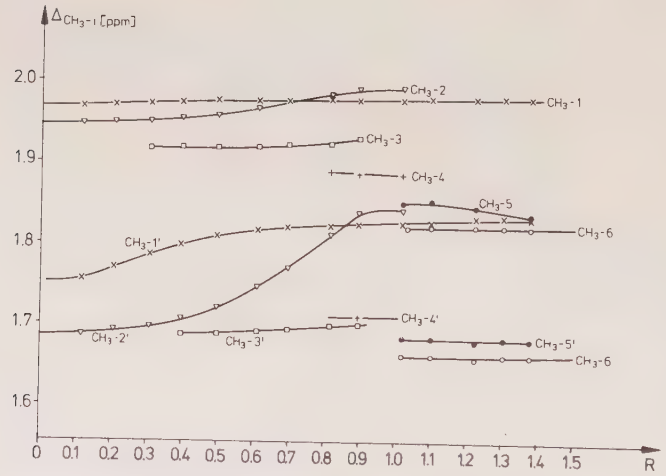


Abb. B 3: Die chemische Verschiebung der Methylprotonen des DMF als Funktion von R bei einer Temperatur von 301 ^{o}K

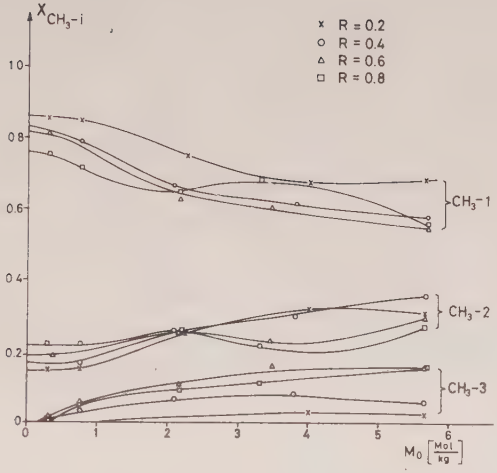


Abb. B 4: Die Protonenbrüche der einzelnen unterscheidbaren Methyllinien des DMF als Funktion der Konzentration M_o bei verschiedenen R-Werten und einer Temperatur von 301 ^oK

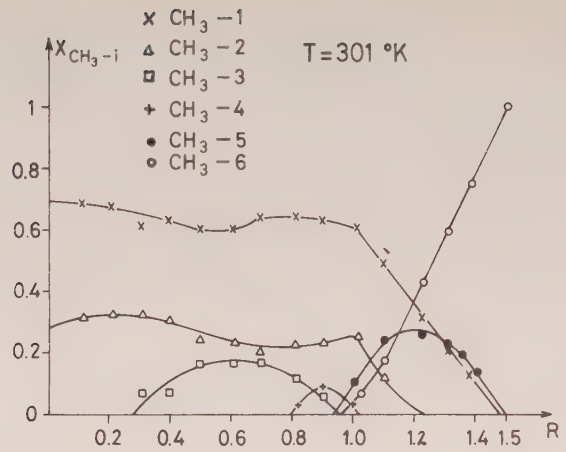


Abb. B 5a: Die Protonenbrüche der einzelnen unterscheidbaren Methyllinien des DMF als Funktion von R bei einer Temperatur von 301 °K

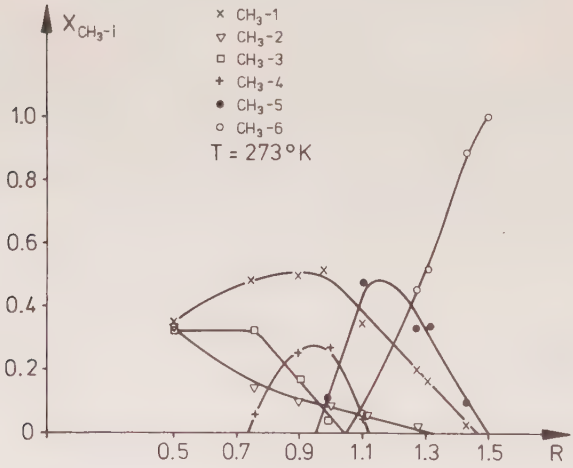


Abb. B 5b: Die Protonenbrüche der einzelnen unterscheidbaren Methyllinien des DMF als Funktion von R bei einer Temperatur von 273 °K

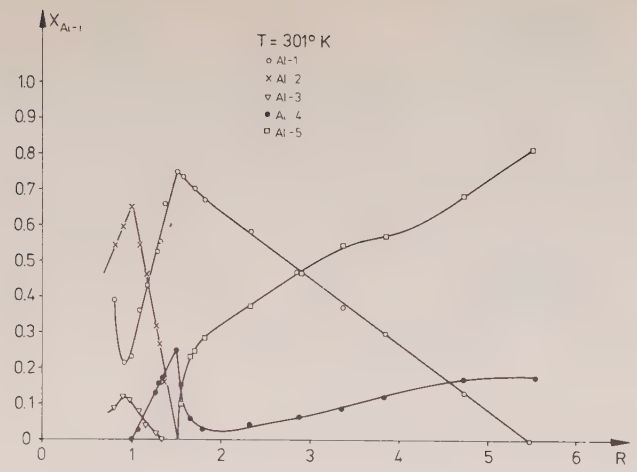
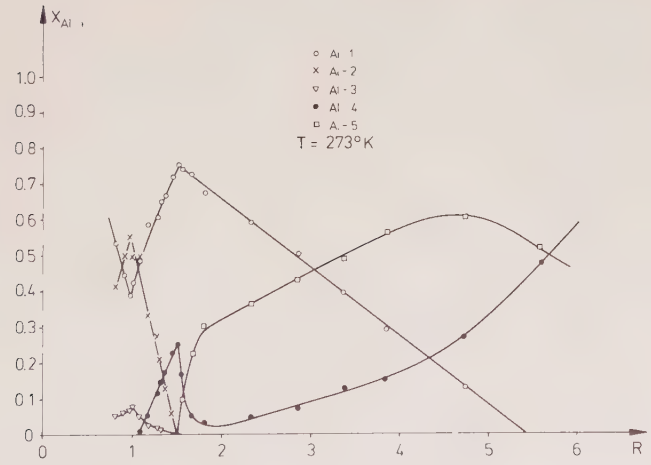


Abb. B 6: Der Anteil der einzelnen beobachteten Linien im ^{27}Al-Spektrum an der Gesamtfläche des Spektrums als Funktion von R

a) bei Temperaturen von 301 ^{o}K



b) bei Temperaturen von 273 ^{o}K

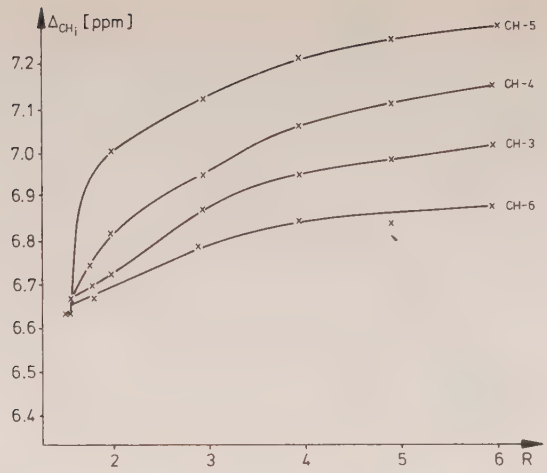


Abb. B 7: Die chemische Verschiebung der Formylprotonen des DMF als Funktion von R

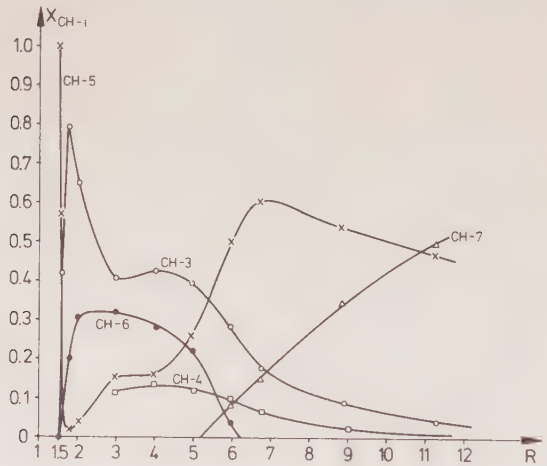


Abb. B 8: Die Protonenbrüche der einzelnen unterscheidbaren Linien der Formylprotonen des DMF als Funktion von R bei einer Temperatur von 273 ^{o}K

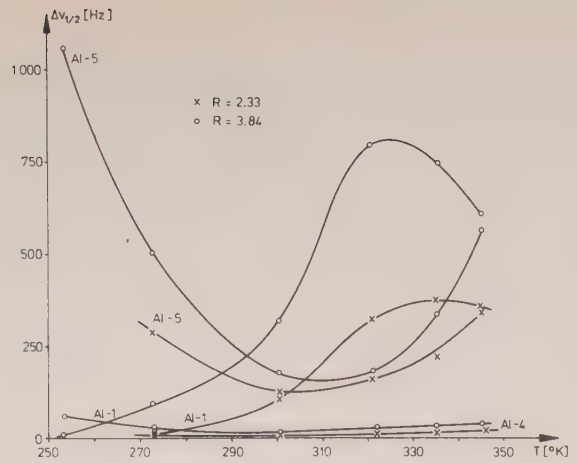


Abb. B 9: Die Halbwertsbreiten der Linien im ^{27}Al-Spektrum bei R = 2,33 und R = 3,84 als Funktion der Temperatur

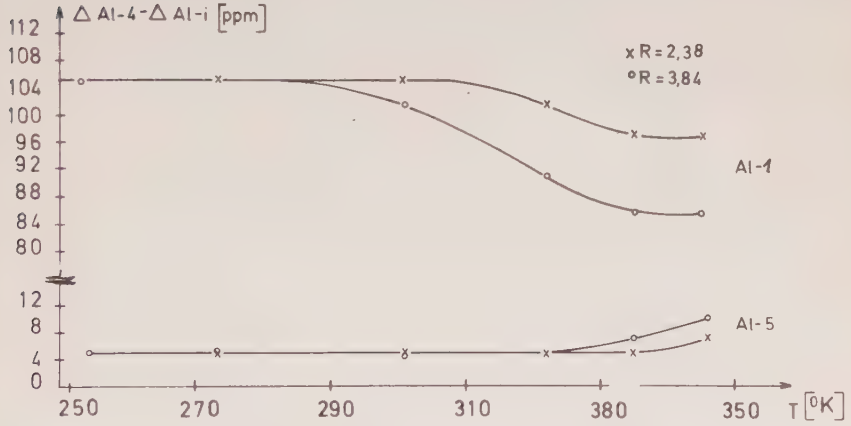


Abb. B 10: Die chemischen Verschiebungen der Linien im ^{27}Al-Spektrum (bezogen auf die Linie Al-4) bei R = 2,33 und R = 3,84 als Funktion der Temperatur

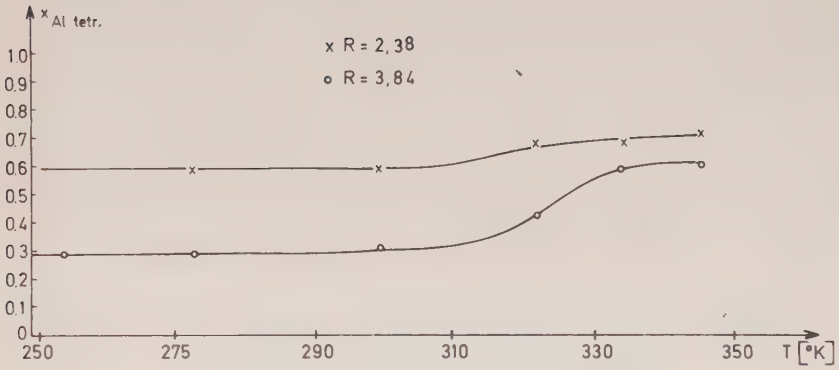


Abb. B 11: Der Anteil des tetraedrisch koordinierten Aluminiums an der Gesamtmenge des Aluminiums bei R = 2,38 und R = 3,84 als Funktion der Temperatur

LITERATUR

[1] H. STREHLOW und H.-M. KOEPP, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 373 (1958).

[2] H. STREHLOW et H. SCHNEIDER, J. Chim. Phys., Numéro special 1969, 118.

[3] C. WAGNER, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (Ed.: P. DELAHAY), Vol. 4, pp. 1-46, Wiley-Interscience, New York 1966;
H. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 914 (1969).

[4] J.J. DELPUECH, A. PÊGNY, and M.R. KHADDAR, J. Electroanal. Chem. 29, 31 (1971).

[5] A. FRATIELLO, R.E. LEE, V.M. NISHIDA, and R.E. SCHUSTER, J. Chem. Phys. 47, 4951 (1967).

[6] A. FRATIELLO, P.P. MILLER, and R. SCHUSTER, Mol. Phys. 12, 111 (1967).

[7] A. FRATIELLO, R.E. LEE, P.P. MILLER, and V.M. NISHIDA, Mol. Phys. 13, 349 (1967).

[8]
[9]
[10] H. SCHNEIDER, Habilitationsschrift, Dortmund 1972, (Veröffentlichung in Vorbereitung).

[11] W.E. STEWART and T.H. SIDALL, Chem. Rev. 70, 517 (1970).

[12] H. HARAGUCHI and S. FUJIWARA, J. Phys. Chem. 73, 3467 1969).

[13] N.A. MATWIYOFF, Inorg. Chem. 5, 788 (1966).

[14] G. FRAENKEL and S. FRANCONI, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4480 (1960).

[15] V. GUTMANN, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions, Springer, Wien-New York 1968.

[16] K.H. LIESER und Ph. GÜTLICH, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 445 (1963).

[17] P.E. O'REILLY, J. Chem. Phys. 32, 1007 (1960).

[18] H.S. HARNED and B.B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd. Ed., p. 705, Reinhold Publ., New York 1967.

[19] A. CLAUSEN und H. SCHNEIDER, in Vorbereitung.

[20] H. EYRING und M. POLANYI, Z. physik. Chem. B 12, 279 (1931).

LEBENSLAUF

Am 20. Juli 1947 wurde ich, Egbert SCHIPPERT, als Sohn des Kaufmanns Eugen SCHIPPERT und seiner Ehefrau Gerda, geb. GREULICH, in Essen geboren. Vom Frühjahr 1953 bis Frühjahr 1957 besuchte ich die Volksschule in Bomlitz und vom Frühjahr 1957 bis Frühjahr 1966 das Gymnasium in Walsrode, wo ich im März 1966 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen. Im Wintersemester 1968/69 legte ich hier die Vordiplomprüfung für Chemiker ab. Nach Fertigstellung einer Diplomarbeit über das Thema "Untersuchungen über die Konzentrationsregelung kontinuierlich betriebener Destillationskolonnen", die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.Gg. WAGNER am hiesigen Institut für Physikalische Chemie in der Zeit von Januar 1969 bis Oktober 1969 angefertigt wurde, bestand ich im Dezember 1969 die Hauptdiplomprüfung für Chemiker.

Vom Februar 1970 bis Januar 1973 fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. STREHLOW am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie (Karl-Friedrich-Bonhoeffer-Institut) die vorliegende Arbeit an.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren BINGEL, BOLDT, BROCKMANN, DEURING, GLEMSER, HILSCH, JOST, KAHLWEIT, LÜTTKE, RICHTERIN, SCHÖLLKOPF, STREHLOW, H.Gg. WAGNER und ZIEGLER.